ZUR KINETIK DER HOCHTEMPERATURCHLORIERUNG VON CHROM UND IHRER INHIBITION DURCH SAUERSTOFF

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Klaus Reinhold
aus Schleiz

Göttingen 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534923_0013

ZUR KINETIK DER HOCHTEMPERATURCHLORIERUNG VON CHROM UND IHRER INHIBITION DURCH SAUERSTOFF

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Klaus Reinhold
aus Schleiz

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent	Prof. Dr. K. Hauffe
Korreferent	Prof. Dr. E. Schwarzmann

Tag der Einreichung der Arbeit: 26.5.1976
Tag der mündlichen Prüfung: 1.7.1976

Herrn Prof.Dr. K. Hauffe bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit. In vielen nützlichen Diskussionen und wertvollen Anregungen kam mir seine Anleitung zugute.

Bei allen meinen Kollegen, insbesondere Herrn Dr. J. Halfdanarson und Herrn Dr. V. Martinez, bedanke ich mich herzlich für ihre nie nachlassende Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Experimentelles	4
2.1.	Aufbau der Apparatur	4
2.2.	Herstellung und Vorbehandlung der Proben	8
2.3.	Ausführung der kinetischen Messungen	9
3.	Die Chlorierung von Chrom	10
3.1.	Der zeitliche Verlauf der Chlorierung	10
3.2.	Die verbleibende Masse der Deckschicht als Funktion der Reaktionszeit	12
3.3.	Die Chlorierungsgeschwindigkeit als Funktion des Chlorpartialdrucks	12
3.4.	Die Chlorierungsgeschwindigkeit als Funktion der Reaktionstemperatur	15
3.5.	Die Chlorierungsgeschwindigkeit als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit	17
3.6.	Die Verteilung des Chlorangriffs über die Metalloberfläche	19
3.7.	Analyse der Reaktionsprodukte und Aufbau der Deckschicht	21
3.8.	Diskussion	27
3.8.1.	Das Dampfdruckgleichgewicht der Chromchloride	27
3.8.2.	Der Stofftransport in der Gasphase	30
3.8.3.	Deutung der Versuchsergebnisse	33
4.	Die Verflüchtigung von Chrom (III)-oxid	39
4.1.	Die Verflüchtigung von Chrom (III)-oxid in Chlor/Sauerstoff-Gemischen	40
4.1.1.	Die Verflüchtigungsrate als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks	40

Seite

4.1.2. Die Verflüchtigungsrate als Funktion des Chlorpartialdrucks 42
4.1.3. Die Verflüchtigungsrate als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit 42
4.2. Die Verflüchtigung von Chrom (III)-oxid in Chlor 42
4.3. Diskussion 45

5. Die Korrosion von Chrom in Chlor/Sauerstoff-Gemischen 51
5.1. Der zeitliche Verlauf der Korrosion bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken und Temperaturen 51
5.2. Der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Masse der Deckschicht und den Chromverbrauch 56
5.3. Die Masse der Deckschicht und der Chromverbrauch in Abhängigkeit von der Reaktionszeit 59
5.4. Der zeitliche Verlauf der Korrosion bei begrenzter Sauerstoffeinwirkungsdauer 59
5.5. Aufbau der Deckschicht und Analyse der Reaktionsprodukte 61
5.6. Diskussion 64

6. Der Angriff von Chlor und Chlor/Sauerstoff-Gemischen auf voroxidierte Proben 71

Zusammenfassung 76

Literaturverzeichnis 79

1. Einleitung und Problemstellung

Über den Mechanismus der Oxidation zahlreicher Metalle und Legierungen durch Sauerstoff verfügen wir heute über gewisse brauchbare Vorstellungen. Demgegenüber sind unsere Kenntnisse zur Kinetik der Hochtemperaturhalogenierung trotz steigender technischer Bedeutung recht bescheiden. In zahlreichen industriellen Prozessen, z.B. beim Kroll-Verfahren zur Darstellung von Titan und Zirkon, sowie bei chemischen Transportreaktionen, wird Chlor heute bei hohen Temperaturen angewendet. Dabei werden hohe Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit des Konstruktionsmaterials gestellt. Es wäre von gewissem Interesse, wenn man die bisher überwiegend eingesetzten keramischen Werkstoffe durch konstruktionsmäßig besser zu beherrschende Metalle oder Legierungen ersetzen könnte.

Allerdings korrodieren die meisten Metalle - einige teure Edelmetalle ausgenommen - im Chlorstrom wegen der hohen Flüchtigkeit ihrer Chloride schon bei relativ niedrigen Temperaturen außerordentlich rasch. Hierbei kann die Reaktion nach Erreichen einer kritischen Temperatur sogar verbrennungsartig verlaufen. Eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Chlor, auch bei höheren Temperaturen, weist Nickel auf. In einer früheren Arbeit wurde von HAUFFE und HINRICHS [1] die Kinetik der Chlorierung von Nickel sowie der gleichzeitige Angriff von Chlor und Sauerstoff zwischen 600 und 800° C studiert. Diese Untersuchungen wurden später von

HALFDANARSON UND HAUFFE [2] erweitert und auf das Gebiet der Nickel/Chrom-Legierungen ausgedehnt. Es zeigte sich, daß die Chlorierungsgeschwindigkeit von Nickel durch den vergleichsweise niedrigen Dampfdruck des allein gebildeten $NiCl_2$ bestimmt wird. Durch Zusatz von Sauerstoff konnte die Korrosionsbeständigkeit des Metalls nicht erhöht werden. Oberhalb eines kritischen Sauerstoffpartialdrucks kommt es sogar zu verbrennungsartigen Reaktionen.

Die hier vorliegende Arbeit wurde ebenfalls unter dem Gesichtspunkt einer Inhibition (Reaktionshemmung) der Chlorierung durch Sauerstoff angelegt. Unter Inhibition verstehen wir dabei gemäß einer Definition von WAGNER [3] die drastische Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems konstanter Affinität durch Einwirkung einer zusätzlichen Komponente veränderlicher Aktivität. Die Oxidation von Chrom in Luft ist ein Beispiel für eine derartige Inhibition [4],[5]. Hier bildet sich über einer inneren Cr_2N-Phase eine Phase aus thermodynamisch stabilerem Cr_2O_3. Beide Schichten wachsen nach einem parabolischen Zeitgesetz auf. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch das langsamere Wachstum der Cr_2O_3-Phase bestimmt. Daneben hat sich in zahlreichen Legierungssystemen ein Zusatz von Chrom wegen der gut schützenden Eigenschaften des Cr_2O_3 bewährt. Auch im System $Cr/Cl_2/O_2$ ist Cr_2O_3 das thermodynamisch bei weitem stabilste Produkt. Die freie Energie der Bildung aus den Elementen beträgt bei 700° C $\Delta G_{CrCl_2} = -66$ [6], $\Delta G_{CrCl_3} = -77$ [6] und $\Delta G_{Cr_2O_3} = -103$ kcal [7], bezogen auf ein g-Atom Cr. Freilich ist beim Studium

der Korrosion von Cr in Cl_2/O_2-Atmosphären das Auftreten flüchtiger Oxidhalogenide zu berücksichtigen.

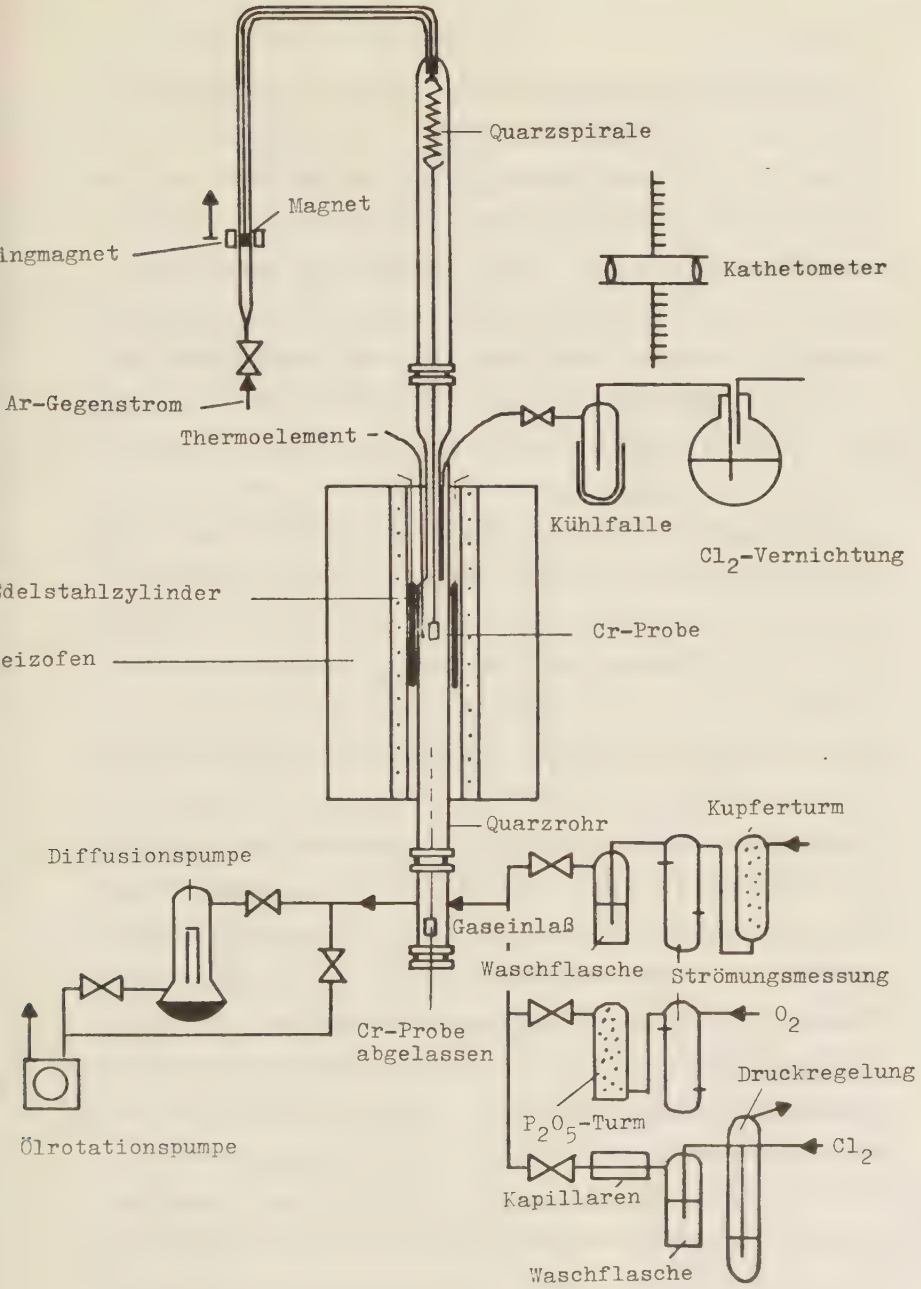
Im ersten Teil der Arbeit wird die Kinetik der Chlorierung von Chrom im Temperaturbereich zwischen 650 und 800° C untersucht. Darüber liegen bisher unseres Erachtens keinerlei systematische Arbeiten vor. Die Reaktion zwischen Chrom und trockenem Chlor setzt erst oberhalb 300° C merklich ein [8] . Das dabei gebildete $CrCl_3$ setzt sich oberhalb 350° C unter Abspaltung von Chlor mit $CrCl_2$ ins Gleichgewicht [9] . In einer umfangreichen Arbeit hat DOERNER [10] das Dampfdruckgleichgewicht über festem $CrCl_3$ und $CrCl_2$ als Bodenkörper untersucht. Aus dem Abweichen vom theoretisch zu erwartenden Verhalten schloß er auf die Existenz eines weiteren Chromchlorids der Zusammensetzung $CrCl_4$. Diese Verbindung wird oberhalb 400° C gebildet.

2. Experimentelles

2.1. Aufbau der Apparatur

Der zeitliche Verlauf der Korrosion wurde kontinuierlich durch Beobachtung der Massenveränderung der Chromproben mittels einer Quarzspiralwaage verfolgt. Um eine Verarmung der reagierenden Gase am Probenort zu vermeiden, wurden die Messungen im strömenden Gasgemisch durchgeführt. Hierbei diente Argon als Trägergas, dem Chlor und Sauerstoff im gewünschten Verhältnis zugemischt werden konnten. Auf diese Weise wurde eine konstante Gaszusammensetzung und ein ständiger Abtransport flüchtiger Reaktionsprodukte erreicht.

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur, die im wesentlichen der in Arbeit [1] beschriebenen gleicht. Kernstück dieser Apparatur war das Reaktionsrohr aus Quarz, dessen Innendurchmesser 34 mm und Länge etwa 1 m betrug. Es war senkrecht in einem 60 cm langen, widerstandsbeheizten Ofen angeordnet. Um das Temperaturprofil in der Reaktionszone zu glätten, war das Quarzrohr in der Mitte des Ofens von einem 20 cm langen Hohlzylinder aus Edelstahl umgeben. Oben und unten waren die freien Räume zwischen Reaktionsrohr und Ofeninnenkante durch Asbestband ausgefüllt. Die Temperatur der Probe wurde mit einem Ni-Ni/Cr-Thermoelement gemessen, dessen Spitze sich direkt neben der Probe in einem Quarzfinger befand. Die Ofentemperatur wurde mittels eines zweiten Thermoelements eingestellt. Der Heizstrom wurde dabei über einen Kompensator und ein Galvanometer durch ein


Quarzspirale
Magnet
ingmagnet
Kathetometer
Ar-Gegenstrom
Thermoelement
Kühlfalle
Cl_2-Vernichtung
delstahlzylinder
Cr-Probe
eizofen
Quarzrohr
Kupferturm
Diffusionspumpe
Gaseinlaß
Waschflasche
Strömungsmessung
O_2
Cr-Probe
abgelassen
Druckregelung
P_2O_5-Turm
Cl_2
Ölrotationspumpe
Kapillaren
Waschflasche

von Photozellen gesteuertes Relais geregelt. So wurde die Temperatur in der Reaktionszone auf ± 1° C konstant gehalten. Im Bereich der oberen Abkühlungszone verengte sich das Quarzrohr auf einen kleineren Durchmesser, um Konvektionsströmungen zu vermeiden. Durch diese Verengung wurde ein schwacher Argon-Gegenstrom aus dem Waagenraum geleitet, um eine Abscheidung flüchtiger Reaktionsprodukte an Aufhängefaden und Wägesystem zu verhindern. Neben dem unteren Ende der Verengung befand sich der seitliche Gasauslaß. Bevor die Gase ins Freie entweichen konnten, mußten sie eine Kühlfalle und eine Natriumthiosulfatlösung passieren, um gegebenenfalls flüchtige Reaktionsprodukte kondensieren zu können beziehungsweise Chlor chemisch zu binden. Das Reaktionsrohr war mit den übrigen Teilen der Apparatur durch Klemmflansche verbunden, die durch Perbunan-Ringe gedichtet wurden. An das obere Ende des Reaktionsrohres schloß sich ein etwa 1 m langes Glasrohr an, in dem die Quarzspiralwaage (der Firma Thermal-Quarz-Schmelze, Wiesbaden) aufgehängt war. Die Chromproben wurden mit einem Quarzfaden an der Spirale befestigt. Die Federsteifigkeit der Spirale, die mit maximal 1 g belastet werden konnte, wurde mit Hilfe genau ausgewogener Glasgewichte bestimmt und betrug etwa 43 mg/cm. Die Auslenkung der Spirale wurde über eine Markierung am Quarzfaden mit einem Kathetometer verfolgt. Die Ortsveränderungen der Markierung konnten auf 0,01 mm genau abgelesen werden, so daß die Gewichtsbestimmungen auf ± 0,05 mg genau waren. Die Quarzspirale selbst war über einen Platindraht mit einem

gekapselten Magneten verbunden, der sie durch sein Eigengewicht am Anschlag festhielt. Über diesen inneren Magnet konnte von außen ein Ringmagnet geschoben und damit die Lage der Spirale verändert werden. So konnte sie z.B. soweit gesenkt werden, daß die Probe am unteren Ende des Reaktionsrohres herausragte. Dadurch war ein Probenwechsel einfach und rasch durchführbar. Darüber hinaus konnten die Proben mit Hilfe dieser Vorrichtung sehr rasch in die Reaktionszone gezogen und damit der Beginn der Reaktion ziemlich genau festgelegt werden.

Die für die Messungen benutzten Gase wurden Stahlflaschen entnommen. Die Durchflußmengen von Argon und Sauerstoff wurden mit Kapillarströmungsmessern mittels austauschbarer geeichter Kapillaren bestimmt. Das Argon als Träger besaß eine Reinheit von 99,997 Vol %. Durch Überleiten des Gases über 200° C heißes aktives Kupfer [11] wurden Spuren von Sauerstoff entfernt. Dabei eventuell gebildetes Wasser wurde in einer H_2SO_4-Waschflasche gebunden. Zur Bestimmung des Chor-Durchsatzes konnten nicht die üblichen mit Phthalsäuredibutylester gefüllten Kapillarströmungsmesser verwendet werden. Hier stellt ein mit Wasser gefüllter Verteiler, dessen Pegel mit Hilfe eines Niveaugefäßes variiert werden kann, den Chlordruck vor den Strömungskapillaren ein. Das feuchte Chlor wird ebenfalls in einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche getrocknet.

Die Vakuumanlage diente dazu, vor jedem Versuch den Reaktionsraum zu evakuieren und dabei auch die Proben zu trocknen.

Sie bestand aus einer zweistufigen Ölrotationspumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe. Der so erreichbare Enddruck betrug etwa 10^{-3} Torr.

2.2. Herstellung und Vorbehandlung der Proben

Chrom kann wegen seiner Sprödigkeit nicht in Folien hergestellt werden. Die Firma General Electric, New York, stellte uns dankenswerterweise einen zylindrischen Block aus hochreinem (99,997 %), durch thermische Zersetzung von CrJ_3 gewonnenem Chrom zur Verfügung. Das Material bestand aus recht großen Körnern. Die mittlere Kornfläche wurde zu 4,8 mm^2 bestimmt. Der Zylinder wurde zunächst mit einer Diamantsäge in Quader vorzerlegt, die dann mittels Funkenerosion in 0,8 mm dünne, planparallele Scheiben zerlegt wurden. Nachdem die rechteckigen Proben mit einer Bohrung versehen waren, wurden sie mit einem Schleifgerät auf SiC-Scheiben verschiedener Korngrößen naß vorgeschliffen. Danach wurden sie mit feinstem Schleifpapier der Körnung 6/0 poliert, mit Petrolbenzin (Siedebereich 40-60° C) gewaschen und schließlich getrocknet. Die Oberfläche der so erhaltenen Proben lag zwischen 2 und 4 cm^2 und konnte mit einer Schublehre auf 1 % genau ausgemessen werden. Die Länge der Proben wurde für eine gegebene Meßreihe konstant gehalten.

2.3. Ausführung der kinetischen Messungen

Die Proben wurden dann in das Wägesystem der Apparatur eingehängt und befanden sich zunächst unterhalb der unteren Abkühlungszone des Ofens auf Raumtemperatur. Nachdem die Apparatur evakuiert war, wurde Argon bis zu einem Druck von 1 Atm eingelassen. Nun wurde die Durchflußmenge des Trägergases eingestellt und die Reaktionsgase im gewünschten Mengenverhältnis beigegeben. Bis zum Erreichen einer konstanten Gaszusammensetzung mußte mindestens 15 Minuten gewartet werden. Nach Anheben der Probe in die Reaktionszone wurde nun in geeigneten Abständen die Auslenkung der Waage mit dem Kathetometer abgelesen und so der zeitliche Verlauf der Reaktion aufgezeichnet. Infolge anfänglicher Schwingungen der Waage, hervorgerufen durch die Aufwärtsbewegung, war die erste Ablesung erst nach etwa 1 Minute möglich. Da auch die Probe ungefähr diese Zeit benötigt, um auf Reaktionstemperatur zu kommen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser ersten Minute vernachlässigt und die Reaktionszeit entsprechend korrigiert.

3. Die Chlorierung von Chrom

3.1. Der zeitliche Verlauf der Chlorierung

Im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich war die Chlorierung von Chrom durch eine der Reaktionszeit proportionale Massenabnahme charakterisiert. Abb. 2 gibt eine typische Meßkurve wieder. Der Chlorpartialdruck betrug hier 20 Torr, die Temperatur 700° C und die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemischs 1,5 cm/sec. Die Steigung der Geraden liefert eine Konstante der linearen Massenabnahme

$$k = \frac{-d(\Delta m/F)}{dt}$$

(F = Oberfläche der Probe)

von $k = 1{,}37 \cdot 10^{-2}$ mg/cm^2 sec. Der Wert der Konstanten blieb erhalten, solange nicht durch fortwährende Chlorierung die geometrische Oberfläche der Probe abnahm. Die Massenabnahme war durch einen Abtransport flüchtiger Reaktionsprodukte bedingt. Im Bereich der oberen Abkühlungszone des Ofens kam es im Gasauslaßrohr zur Abscheidung eines rotvioletten Sublimats. In den kühleren Bereichen des Auslaßrohres und in der Kühlfalle setzte sich ein brauner Niederschlag ab, der umso stärker sichtbar wurde, je höher der eingestellte Chlorpartialdruck war. Die Proben wiesen in der Regel zwei diskrete Deckschichten auf. Die innere war sehr dünn, hygroskopisch und farblos bis hellgrau, die äußere war voluminös, leicht abblätternd und von blaßvioletter Farbe. Bei hohen Chlorpartialdrucken verschwanden die Deckschichten. Um Aufschluß über ein-

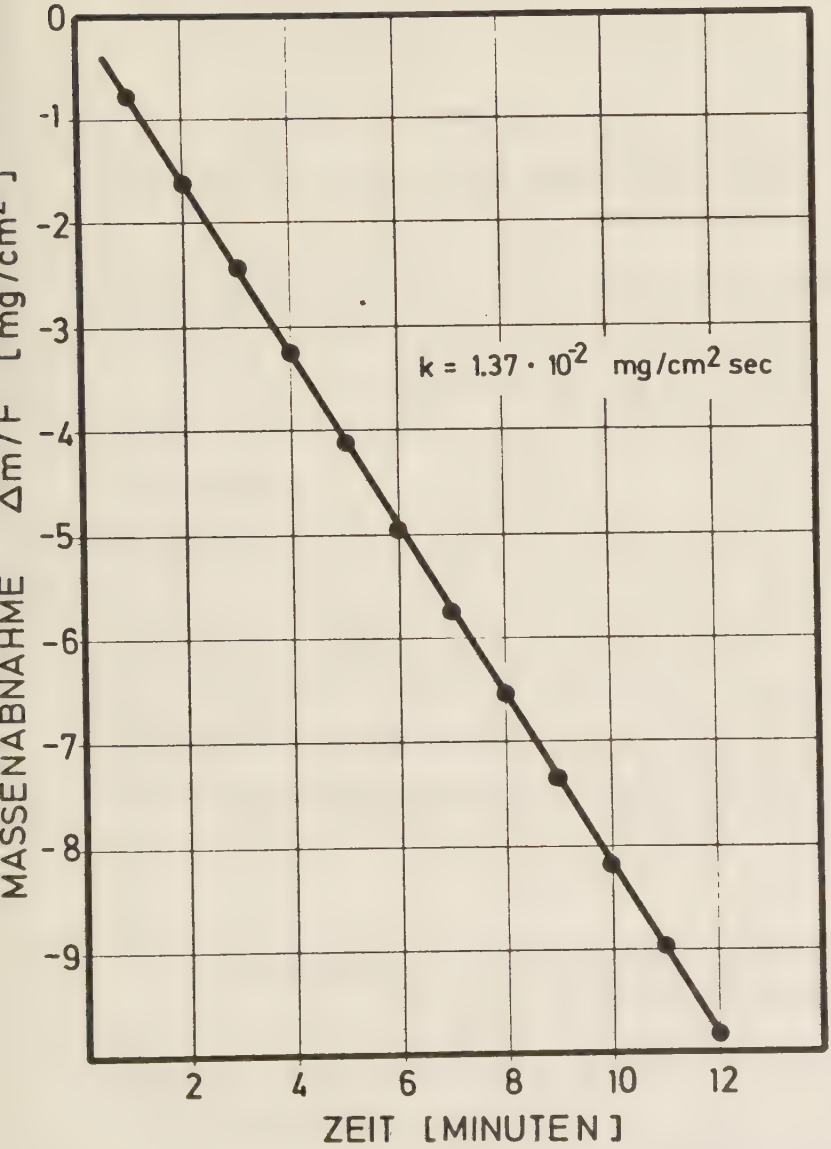


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf der Massenabnahme während der Chlorierung

zelne Teilschritte der Gesamtreaktion zu bekommen, wurden die nun folgenden Messungen durchgeführt.

3.2. Die verbleibende Masse der Deckschicht als Funktion der Reaktionszeit

Als nächstes wurde untersucht, ob im Verlauf der Chlorierungsreaktion eine stationäre Deckschicht gebildet wird. Abb. 3 zeigt, daß dies innerhalb unserer Versuchszeiten nicht der Fall ist. Die Masse der Deckschicht nimmt etwa proportional mit der Reaktionszeit zu. (Hier gemessen bei $T = 700^{o}$ C, $p_{Cl_2} = 20$ Torr und $v = 1{,}5$ cm/sec). Die Masse der Deckschicht wurde folgendermaßen ermittelt: Nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde die Probe auf Raumtemperatur abgeschreckt und gewogen. Nach Abwaschen der Deckschicht und anschließender Trocknung des verbleibenden Metalls wurde die Wägung wiederholt. Das Entfernen der Deckschicht gelang quantitativ und ohne Beschädigung der Metalloberfläche, da die innere Deckschicht, wie schon erwähnt, hygroskopisch war.

3.3. Die Chorierungsgeschwindigkeit als Funktion des Chlorpartialdruckes

Die Chlorierungsgeschwindigkeit von Chrom wurde bei $T = 700^{o}$ C und $v = 1{,}5$ cm/sec im Chlorpartialdruckbereich zwischen 10 und 200 Torr gemessen. Der Verlauf von k ist in Abb. 4 wie-

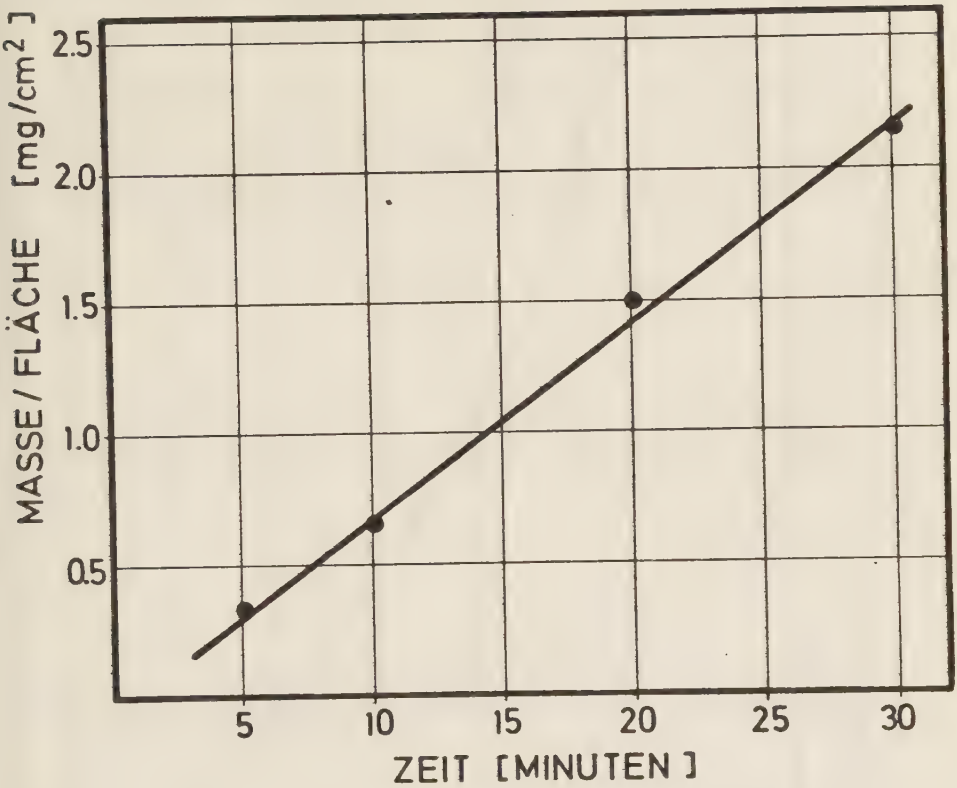


Abb. 3 Die verbleibende Masse der Deckschicht in Abhängigkeit von der Reaktionszeit
$T=700^{\circ}C$, $p_{Cl_2}=20$ Torr, v=1,5 cm/sec

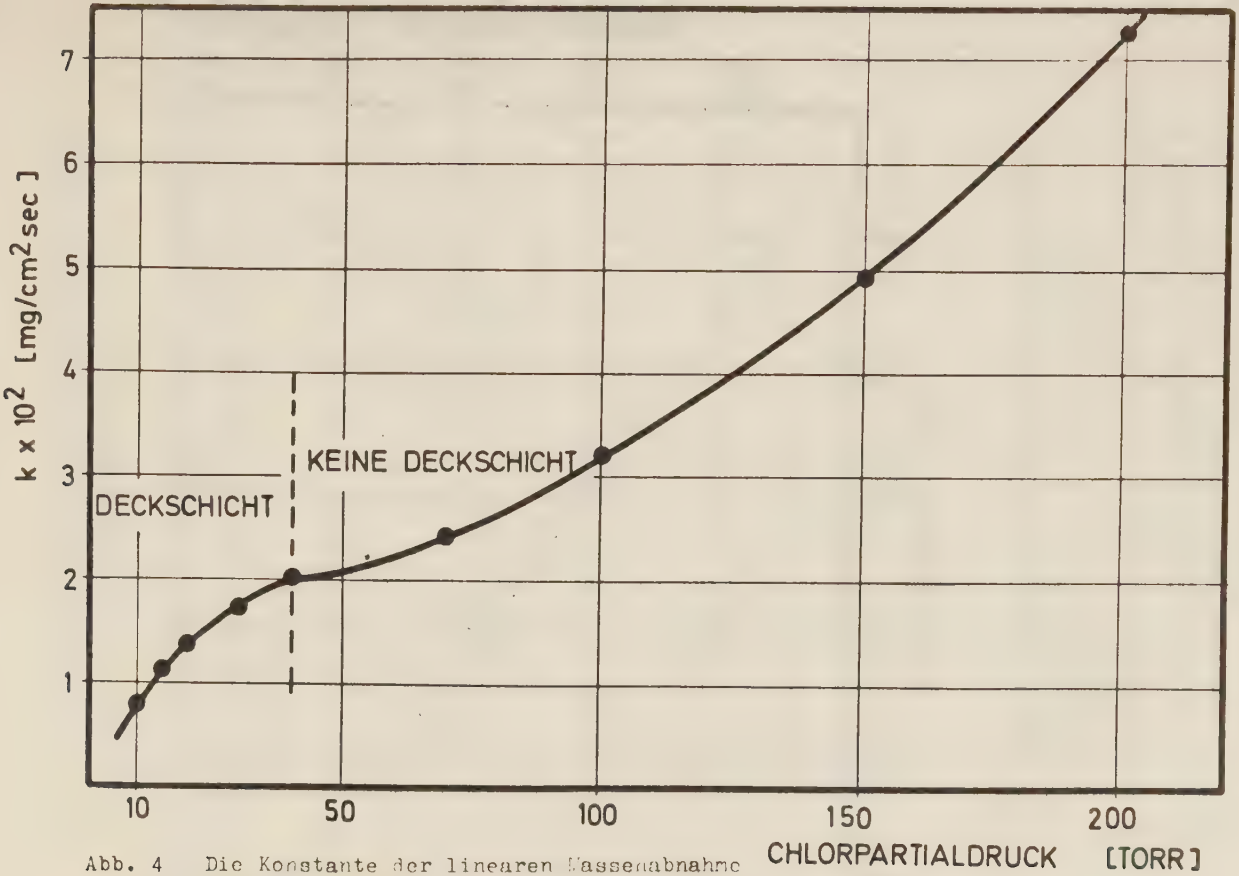


Abb. 4 Die Konstante der linearen Massenabnahme als Funktion des Chlorpartialdrucks
T=700°C, v=1,5 cm/sec

dergegeben. Die Kurve ist durch einen Wendepunkt bei $p_{Cl_2} \approx$ 40 Torr gekennzeichnet. Ungefähr bei diesem Chlorpartialdruck verschwindet die bis dahin während der Chlorierung aufgebaute Deckschicht, und die Chlorierungsgeschwindigkeit nimmt nunmehr mit steigendem Chlorpartialdruck stärker zu. Die Auswertung des Kurvenverlaufs ergibt, daß k unter Deckschichtbedingungen mit der Wurzel aus dem Chlorpartialdruck ansteigt:

$$k \sim \sqrt{p_{Cl_2}}$$

Überschreitet jedoch der Chlorpartialdruck den kritischen Wert, bei dem keine Deckschicht mehr gebildet werden kann, so wächst k mit dem Quadrat des Chlorpartialdruckes:

$$k \sim p^2_{Cl_2}$$

3.4. Die Chlorierungsgeschwindigkeit als Funktion der Reaktionstemperatur

Abb. 5 gibt bei einem Chlorpartialdruck von 20 Torr und einer Strömungsgeschwindigkeit $v_{(T)} = 0{,}46 \cdot T/298$ cm/sec die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Reaktionstemperatur zwischen 650 und 800° C wieder. Bei niedrigeren Temperaturen war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse schlecht. Oberhalb 800° C konnte die Korrosion unter Deckschichtbedingungen nicht mehr kontinuierlich verfolgt werden, da der Schmelzpunkt des $CrCl_2$ von 815° C bei gleichzeitiger An-

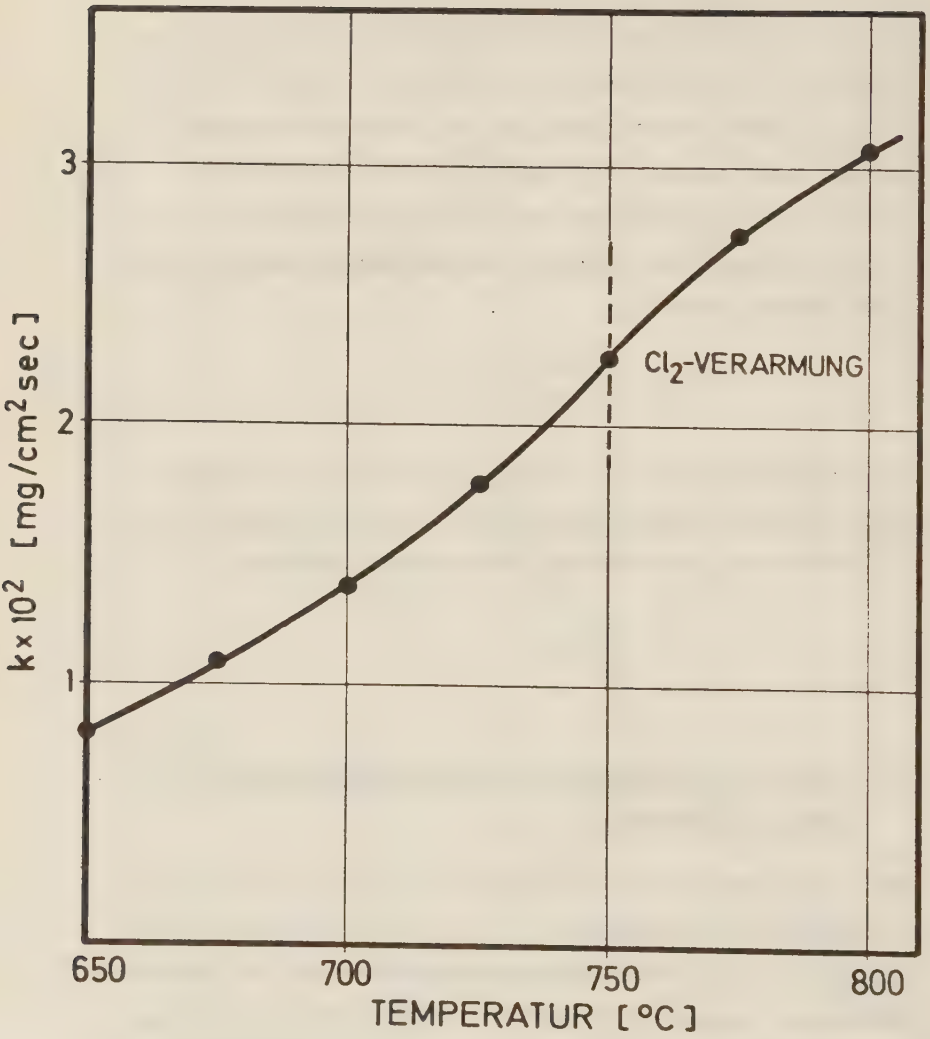


Abb. 5 Die Konstante der linearen Massenabnahme als Funktion der Reaktionstemperatur
p_{Cl_2}=20 Torr, v=0,46·T/298 cm/sec

wesenheit von $CrCl_3$ bis auf 800° C (Eutektikum) erniedrigt wird [10]. Bis 750° C nimmt die Chlorierungsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur zu, danach wird die Steigung der Kurve kleiner. Bei 800° C wurde nur noch eine dünne $CrCl_2$-Schicht auf der Probe beobachtet.

3.5. Die Chlorierungsgeschwindigkeit als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit, mit der das Gasgemisch die Probe umströmt, errechnet sich mittels der Beziehung:

$$v_{(T)} = \frac{N_o}{q \cdot 60} \frac{T}{T_o} \left[\text{cm/sec}\right]$$

Dabei ist N_o der Gesamtdurchsatz bei Raumtemperatur T_o in cm^3/min, q der Querschnitt des Quarzrohres in der Reaktionszone und T die Reaktionstemperatur in °Kelvin. Es ist also eine über den Querschnitt des Rohres gemittelte Strömungsgeschwindigkeit. Da sich im Rohr ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil ausbildet, beträgt die Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrmitte, wo sich auch die Probe befindet, das Doppelte der mittleren Strömungsgeschwindigkeit. In der vorliegenden Untersuchung wurde bei T = 700° C und p_{Cl_2} = 20 Torr die Strömungsgeschwindigkeit v über den Gesamtdurchsatz N_o mittels austauschbarer Kapillaren variiert. Abb. 6 gibt den Verlauf von k gegen v wieder. Es wird gefunden, daß k mit der Wurzel aus der Strömungsgeschwindigkeit ansteigt:

$$k \sim \sqrt{v} \ .$$

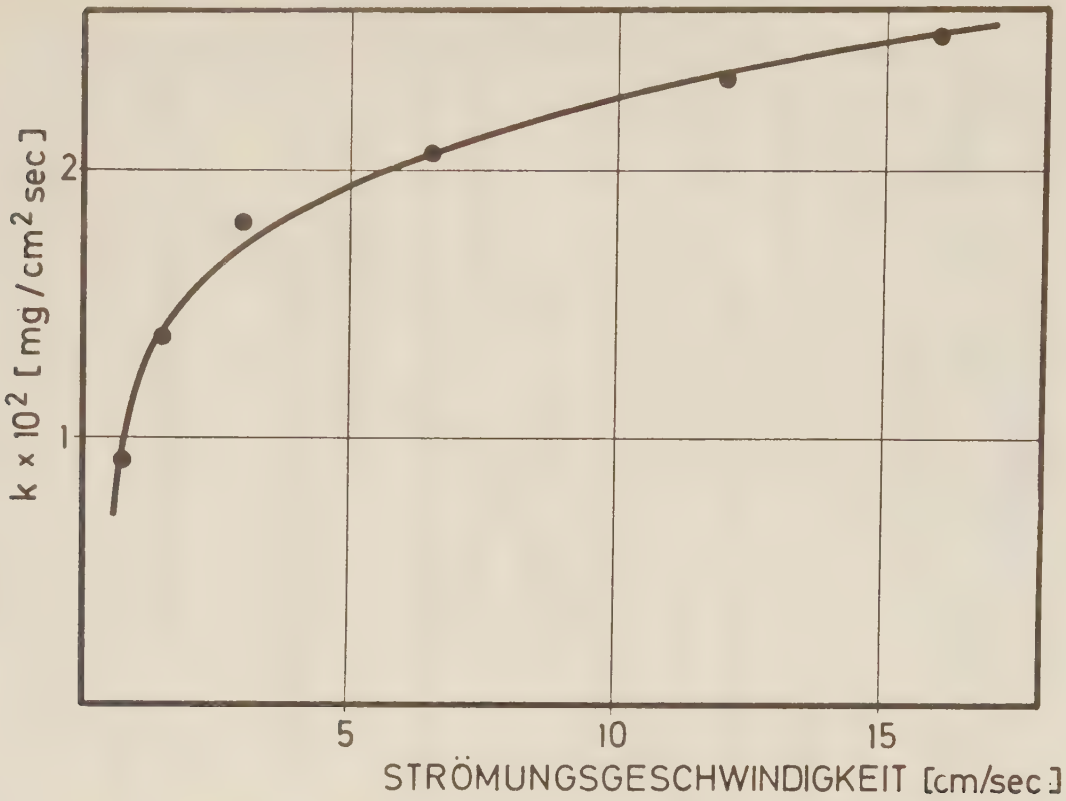


Abb. 6 Die Konstante der linearen Massenabnahme in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit
$T=700^{\circ}C$, $p_{Cl_2}=20$ Torr

3.6. Die Verteilung des Chlorangriffs über die Metalloberfläche

Entfernt man nach einer Chlorierung die Deckschicht der Probe, so wird das Gefüge des Grundmaterials sichtbar. Die Chlorierung wirkt also wie ein Ätzvorgang. Die Kornflächen werden unterschiedlich stark angegriffen und die relativ großen Einkristalle des verwendeten Chroms treten durch Helligkeitsunterschiede deutlich hervor. Abb. 7 zeigt die Oberfläche einer Probe an der Oberkante in 16facher Vergrößerung.

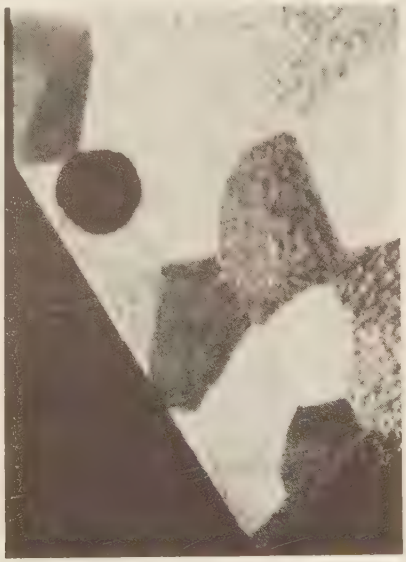


Abb. 7

Oberer Teil der Metalloberfläche einer Probe nach der Chlorierung (Die kreisrunde Öffnung ist die Bohrung, an der die Probe aufgehängt war) Dunkelfeldaufnahme

Mißt man mit einer Schublehre die Dicke der Chromproben nach Entfernen der Deckschicht, so zeigt sich, daß der Materialverbrauch an der Unterkante viel größer ist als an

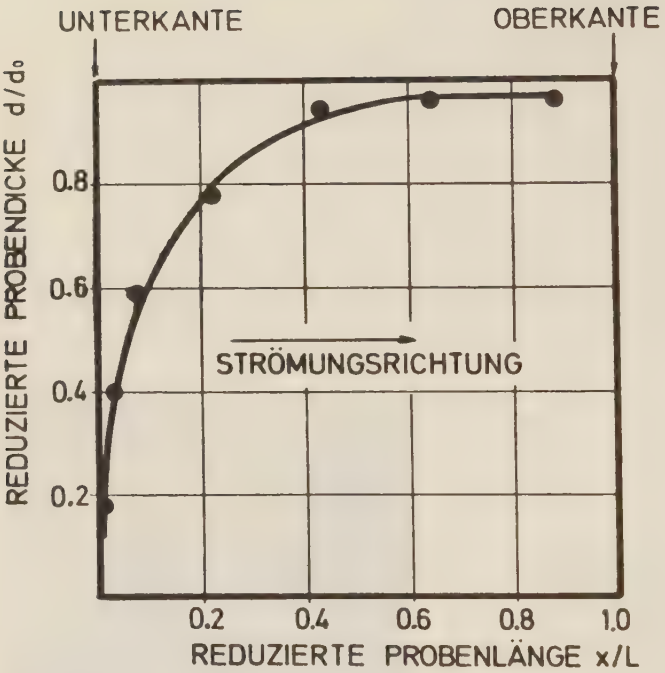


Abb. 8 Profil einer chlorierten Chromprobe nach Entfernen der Deckschicht
T=700°C, p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec
t=15 min

der Oberkante. Abb. 8 gibt den Verlauf des Dickenprofils einer chlorierten Chromprobe entlang der Mittellinie wieder. Die Probe wurde zunächst 15 Minuten bei T = 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und v = 1,5 cm/sec chloriert. Nach Entfernen der Deckschicht wurde die Probe entlang der Mittellinie durchgesägt und die Dicke mikroskopisch ausgemessen. In der Abb. 8 ist die reduzierte Probendicke d/d_o (d ist die Probendicke nach der Korrosion, d_o vorher) gegen die reduzierte Probenlänge x/L (x ist der Abstand von der Unterkante, L die Länge der Probe) aufgetragen. Man findet, daß d mit der Wurzel aus dem Abstand x ansteigt:

$$d \sim \sqrt{x}$$

Abb. 9 zeigt schematisch die äußere Form der Probe nach einer Langzeitchlorierung. Aus einem Rechteck wird allmählich eine Parabelfläche.

Abb. 9 Äußere Form der Cr-Probe nach einer Langzeitchlorierung (schematisch)

3.7. Analyse der Reaktionsprodukte und Aufbau der Deckschicht

Das Sublimat im Auslaßrohr bestand aus rotvioletten Blättchen. Eine quantitative chemische Analyse des Sublimats ergab Anteile von 31,1 Gew % Chrom und 63,8 Gew % Chlor.

Das entspricht recht gut der theoretischen Zusammensetzung von $CrCl_3$. Im $CrCl_3$ bilden die Anionen Doppelschichten in kubisch dichtester Packung. Die einzelnen Doppelschichten werden nur durch van der WAALS'sche Kräfte zusammengehalten. Die Cr-Atome füllen 2/3 der oktaedrischen Zwischenräume innerhalb der Doppelschichten in hexagonaler Anordnung aus [12]. Eine röntgenographische Untersuchung nach dem Zählrohrgoniometerverfahren ergab folgende Gitterabstände:

Tabelle 1

d [Å]	5,75	2,9	2,45	1,72	1,45	0,957
I/I_o	100	23,8	4,8	5,6	12,7	46
	(1)	(2)			(4)	(6)

Der gefundene Wert von 5,75 Å entspricht dem Abstand der Cr-Atome zweier benachbarter Schichten [13]. Da sich das Material immer wieder schuppenförmig anordnete, ließen sich bei dem gewählten Verfahren Textureffekte nicht vermeiden. Wie man sieht, treten die stärksten Linien als Reflexionen höherer Ordnung an den Cr-Ebenen auf (die Zahl in Klammern gibt die Ordnung an). Der dreifache Abstand der Cr-Schichten, C_o, wird mit 17,25 Å in guter Übereinstimmung zum Wert von HANDY und GREGORY [12] von 17,44 Å gefunden.

Wie bereits erwähnt, setzte sich besonders bei höheren Chlorpartialdrucken an den kühleren Wänden des Gasauslaßrohrs und in der Kühlfalle ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Dieser Niederschlag zersetzte sich außerordentlich

rasch an der Luft und hydrolysierte schnell unter starkem Chlorgeruch. Bei seinem Versuch, $CrCl_4$ darzustellen, erhielt von WARTENBERG [14] ein Produkt von gleichen Eigenschaften. Wir können daher versuchsweise annehmen, daß es sich hier ebenfalls um das Tetrachlorid handelt.

Die Untersuchung der Deckschicht war außerordentlich erschwert durch ihre Hygroskopizität, Porösität und geringe Haftung am Metall. Makroskopisch konnten zwei diskrete Schichten festgestellt werden. Die dem Metall benachbarte innere Phase (farblos bis hellgrau) zerfloß nach Entfernen der äußeren Schicht sofort zu einer grünen Lösung. Diese Eigenschaft deutet auf $CrCl_2$ hin, z.B. [15]. Qualitativ konnte zweiwertiges Chrom in sauerstofffreier, wässriger Lösung durch die Farbreaktion

$$Cr^{2+} + 6\ SCN^- = [Cr(SCN)_6]^{4-}$$

als tiefblauer, unbeständiger Komplex nachgewiesen werden [16]. Eine quantitative chemische Analyse der äußeren Phase ergab einen Chromgehalt, der erheblich über dem von reinem $CrCl_3$ lag. Offenbar liegt hier ein Gemisch von $CrCl_3$ und $CrCl_2$ vor. Das Material wies darüber hinaus einen relativ hohen, nicht als Cr oder Cl identifizierten Restgehalt auf, der wahrscheinlich auf Sauerstoff zurückzuführen ist. $CrCl_2$ nimmt an feuchter Luft außerordentlich rasch Sauerstoff und Wasser unter Bildung basischer Chrom (III)-chloride auf und wird deshalb in der Biochemie als Sauerstoffadsorbens bei Stoffwechselvorgängen benutzt[17].

Um den Aufbau der Deckschicht mikroskopisch untersuchen zu können, mußten die korrodierten Proben zunächst imprägniert und mechanisch stabilisiert werden. Zu diesem Zweck wurden sie mit einem transparenten Schutzlack eingesprüht und dann in Epoxidharz eingebettet. Die eingebettete Probe wurde dann an ihrer Längskante angeschliffen und poliert. Das Mikrophoto Abb. 10 zeigt das Profil einer Cr-Probe, die

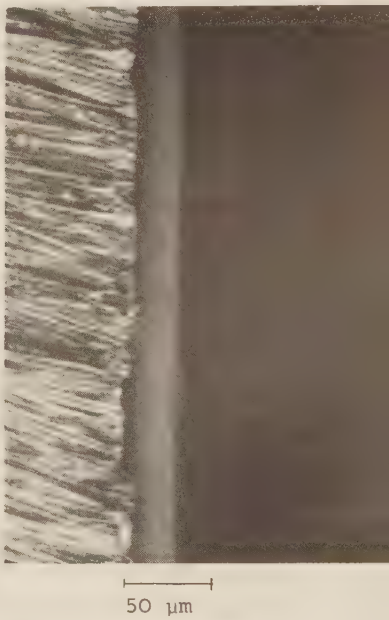


Abb. 10

Profil einer chlorierten Chromprobe
$T = 700^{\circ}$ $p_{Cl_2} = 20$ Torr
$v = 1{,}5$ cm/sec
$t = 20$ min
Dunkelfeldaufnahme

20 min bei 700° C, einem Chlorpartialdruck von 20 Torr und bei $v = 1{,}5$ cm/sec chloriert worden war. Zwischen dem Metall (links) und dem hellen Streifen, der die äußere Deckschicht darstellt, ist ein kleiner Abstand erkennbar. Dieser Abstand repräsentiert die $CrCl_2$-Schicht, deren Abbau beim Präparieren der Probe nicht verhindert werden konnte. Durch mikroskopisches Ausmessen konnte die Dicke der äußeren Schic

in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt werden. Abb. 11 zeigt den Verlauf. Hier ist aufgetragen die Dicke der äußeren Deckschicht, gemessen in 3 mm Abstand von der Unterkante, gegen die Reaktionszeit. Die Dicke der äußeren Deckschicht nimmt etwa linear mit der Zeit zu, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Abschnitt 3.2., denn sie macht den Hauptanteil der Deckschichtmasse aus.

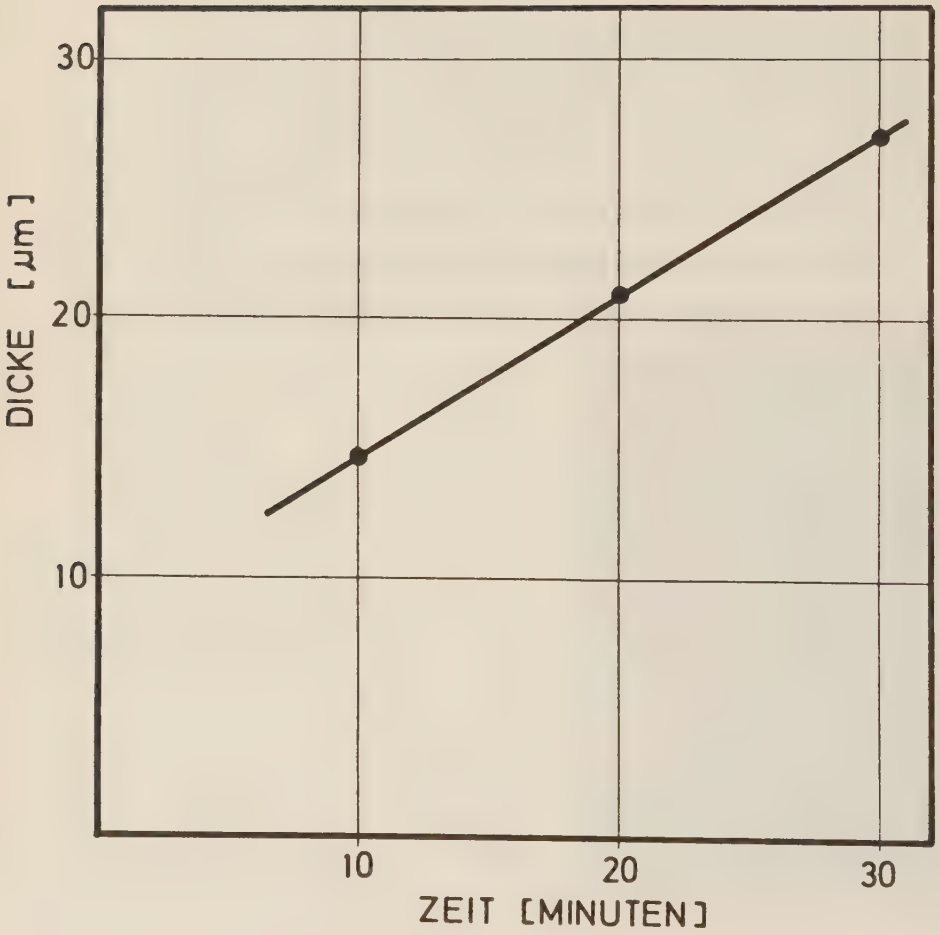


Abb. 11 Die Dicke der äußeren Deckschicht, gemessen in 3 mm Abstand von der Unterkante der Probe, als Funktion der Reaktionszeit
$T=700^{\circ}C$, $p_{Cl_2}=20$ Torr, $v=1,5$ cm/sec

3.8. Diskussion

3.8.1. Das Dampfdruckgleichgewicht der Chromchloride

Die Existenz der Verbindungen $CrCl_2$, $CrCl_3$ und $CrCl_4$ kann als gesichert angesehen werden. Alle drei Chloride treten im hier untersuchten Temperaturbereich unter Deckschichtbedingungen gleichzeitig auf.

Beim Erhitzen von $CrCl_3$ im Vakuum oder in einem indifferenten Gas finden oberhalb 400° C folgende Reaktionen gleichzeitig statt:

$$CrCl_3(s) = CrCl_3(g) \quad (1)$$

$$2\ CrCl_3(s) = 2\ CrCl_2(g) + Cl_2(g) \quad (2)$$

$$CrCl_2(s) = CrCl_2(g) \quad (3)$$

$$2\ CrCl_3(s) = Cl_2(g) + 2\ CrCl_4(g) \quad (4)$$

Es steht also ein Bodenkörper aus $CrCl_3$ und $CrCl_2$ im Gleichgewicht mit einem Gasgemisch vom Druck

$$p = p_{Cl_2} + p_{CrCl_4} + p_{CrCl_3} + p_{CrCl_2}.$$

In einer sorgfältigen Arbeit hat DOERNER [10] diese vier Gleichgewichte untersucht. Die folgenden Tabellen 2-5 geben seine Werte für den von uns untersuchten Temperaturbereich wieder.

Tabelle 2

Der Dampfdruck von $CrCl_2$

T [°C]	650	700	750	800
p_{CrCl_2}[Torr]	$4{,}15 \cdot 10^{-3}$	$2{,}24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}02 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 3

Der Dampfdruck von $CrCl_3$

T[°C]	650	700	750	800
p_{CrCl_3} [Torr]	$3{,}36 \cdot 10^{-1}$	1,76	7,8	29,9

Tabelle 4

Der Dissoziationsdruck von $CrCl_3$

T[°C]	650	700	750	800
p_{Cl_2} [Torr]	$2{,}46 \cdot 10^{-4}$	$1{,}78 \cdot 10^{-3}$	$1{,}17 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5

K_p-Werte und p_{CrCl_4} für p_{Cl_2} = 20 Torr

T [°C]	650	700	750	800
$K_p = p^2_{CrCl_4}/p_{Cl_2}$[Torr]	4,95	22	84	276
p_{CrCl_4} [Torr]	9,95	21	41	74

Weitere Messungen von WAGNER und STEIN [18] sowie neuere Untersuchungen von OPPERMANN [19] ergaben niedrigere Werte für p_{CrCl_3} und p_{CrCl_4}, doch das Verhältnis blieb etwa gleich. Die Mehrzahl unserer Untersuchungen wurde bei einem Chlorpartialdruck von 20 Torr ausgeführt, deshalb sind in Tabelle 5 die Gleichgewichtsdrucke von $CrCl_4$ auf diesen Chlorpartialdruck bezogen. Die Gleichgewichtsdrucke von $CrCl_4$ und der Dampfdruck von $CrCl_3$ sind in Abb. 12 gegen die Temperatur aufgetragen.

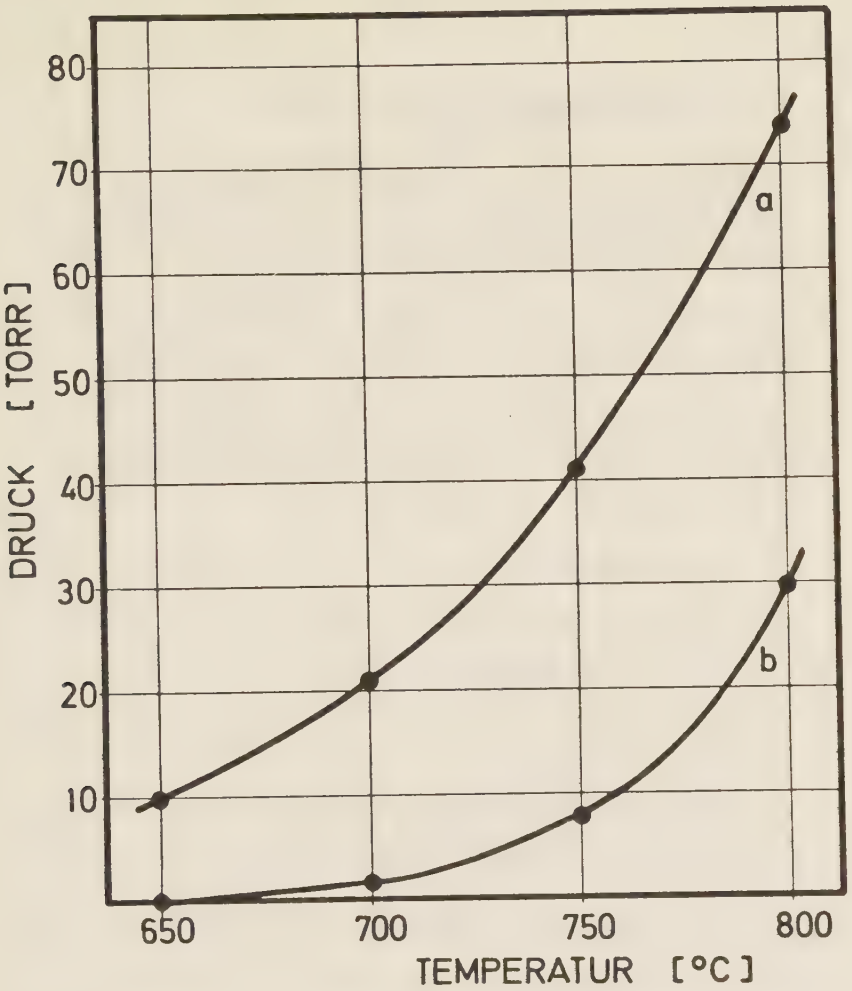


Abb. 12 a: Gleichgewichtspartialdruck von $CrCl_4$ bei einem Chlorpartialdruck von 20 Torr für das Gleichgewicht $2\ CrCl_3(s) + Cl_2(g) = 2\ CrCl_4$ nach DOERNER [10]

b: Dampfdruck von $CrCl_3$ nach DOERNER [10]

3.8.2. Der Stofftransport in der Gasphase

Die Abhängigkeit der Chlorierungsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 3.5.) und der Charakter des Dickenprofils der Chromprobe nach der Korrosion (siehe Abschnitt 3.6.) deuten auf einen Einfluß der Transportvorgänge auf die Kinetik der Chlorierung hin.

Die nun folgende Erörterung der Transportphänomene lehnt sich an das Lehrbuch von BENNETT und MYERS [20] sowie an eine Ableitung von HALFDANARSON an [21].

Bei einer Temperatur von 700° C und v = 1,5 cm/sec errechnet sich die REYNOLDS-Zahl der Strömung im Reaktionsrohr zu Re = 1,78. Die Strömung ist also sicherlich laminar. Im Rohr bildet sich ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aus. An der Oberfläche der plattenförmigen Probe kommt es zur Ausbildung einer laminaren Strömungsgrenzschicht und einer Konzentrationsgrenzschicht für die gasförmigen Reaktionspartner. Die Verhältnisse sind in Abb. 13 skizziert. Die NAVIER-STOKES'schen Gleichungen, die ganz allgemein für jede Strömungsbewegung gelten, vereinfachen sich für das zweidimensionale Problem einer längs stationär angeströmten Platte zu dem Ausdruck

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \qquad (1a)$$

(ν = kinematische Viskosität)

Die zugehörige Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} = 0 \qquad (1b)$$

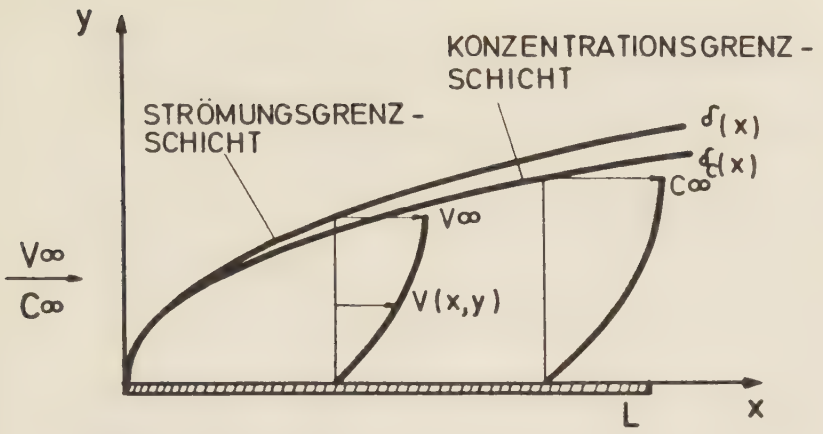


Abb. 13 Profil einer ebenen Plattenströmung

Innerhalb der Strömungsgrenzschicht nimmt die Strömungsgeschwindigkeit vom Wert v_∞ (außerhalb der Schicht) bis zum Wert 0 (an der Plattenoberfläche) ab.
Für die Dicke der Strömungsgrenzschicht liefert die Lösung der NAVIER-STOKES'schen Gleichungen:

$$\delta = 5\sqrt{\frac{\nu x}{v_\infty}}$$

Die Diffusion der Teilchen A von und zur Plattenoberfläche wird unter Vernachlässigung der Diffusion in x-Richtung beschrieben durch die Differentialgleichung

$$v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \qquad (2)$$

(C_A = Teilchendichte von A, D_{AB} = Diffusionskoeffizient von A im Gemisch von A und B)

Das Differentialgleichungssystem (1) kann unabhängig von der Diffusionsgleichung (2) gelöst werden unter der Voraussetzung, daß der Massenstrom von und zur Probenoberfläche die Strömungsgeschwindigkeit nur unwesentlich beeinflußt. Unter Verwendung der Randbedingungen $v_y\ (y=0,x)=v_x(y=0,x)=0$; $v_x(y=\infty)=v_\infty$ ergibt sich aus der Lösung des Differentialgleichungssystems (1) für die Dicke δ der Strömungsgrenzschicht:

$$\delta = 5\sqrt{\frac{\nu x}{v_\infty}} \qquad (3)$$

(v_∞ ist das Doppelte der über den Rohrquerschnitt gemittelten Strömungsgeschwindigkeit v, da die Probe ungefähr in der Rohrmitte aufgehängt ist).

Für den Stoffstrom j_A von (negativ) bzw. zur (positiv) Plattenoberfläche gilt das erste FICK'sche Gesetz:

$$j_{A(x)} = D_{AB}(\text{grad } C_A)_{x,y=0} = D_{AB} \left(\frac{\partial C_A}{\partial y}\right)_{x,y=0} \qquad (4)$$

Für den Ausdruck $\left(\frac{\partial C_A}{\partial y}\right)_{x,y=0}$ erhält man aus der Differentialgleichung (2), die wegen ihrer Ähnlichkeit zu Differentialgleichung (1) analog gelöst werden kann, unter Verwendung der Randbedingungen $C_A(y=\infty) = C_{A_\infty}$ und $C_A(y=0) = C_{A_0}$

und unter Verwendung von Gleichung (3) die Beziehung

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial y}\right)_{x,y=0} = 0{,}33 \cdot (C_{A_\infty} - C_{A_O}) \frac{\nu^{1/3}}{D_{AB}^{1/3}} \sqrt{\frac{v_\infty}{\nu \cdot x}} \qquad (5)$$

Einsetzen in (4) liefert für den Massenstrom $j_{A(x)}$ die Gleichung

$$j_{A(x)} = 0{,}33 \ (C_{A_\infty} - C_{A_O}) \cdot \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (6)$$

Diese Beziehung gibt den Massenstrom von bzw. zur Plattenoberfläche in Abhängigkeit vom Abstand x von der Unterkante der Probe, von der Strömungsgeschwindigkeit $v_\infty \approx 2\ v$ und von den Teilchendichten an der Probe und in großer Entfernung an.

3.8.3. Deutung der Versuchsergebnisse

Der Gesamtverlauf der Reaktion zwischen Chrom und Chlor setzt sich aus folgenden Teilschritten zusammen:

1. Der Antransport von Chlor
2. Die Diffusion der Reaktionspartner durch die Deckschicht
3. Die Bildung fester Reaktionsprodukte
4. Die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte
5. Der Abtransport gasförmiger Reaktionsprodukte.

Wenn keine Deckschicht gebildet wird, entfallen die Reaktionsschritte 2 und 3.
Unter Deckschichtbedingungen laufen im einzelnen folgende Reaktionen gleichzeitig ab:

Deckschicht-aufbau

$$Cr(s) + Cl_2(g) = CrCl_2(s) \quad (1)$$

$$2CrCl_2(s) + Cl_2(g) = 2CrCl_3(s) \quad (2)$$

Deckschicht-abbau

$$CrCl_3(s) = CrCl_3(g) \quad (3)$$

$$2CrCl_3(s) + Cl_2(g) = 2CrCl_4(g) \quad (4)$$

Aus Tabelle 4 geht hervor, daß der Dissoziationsdruck des $CrCl_3$ sehr klein ist gegenüber den in den Versuchen angewendeten Chlorpartialdrucken. Deshalb können wir annehmen, daß die Deckschicht an ihrer Oberfläche nur aus $CrCl_3$ besteht. Wie die Tabellen 3 und 5 sowie Abb. 12 zeigen, wird der Massenverlust der Chromproben bis 700° C überwiegend durch Bildung des gasförmigen Tetrachlorids verursacht. Oberhalb dieser Temperatur kann aber der Dampfdruck des $CrCl_3$ nicht mehr vernachlässigt werden. Diese Betrachtungen gelten natürlich nur unter der Voraussetzung, daß sich die Reaktionen (3) und (4) an der Probe ins Gleichgewicht setzen können.

Der Massenverlust der Proben war unter allen Bedingungen proportional zur Reaktionszeit

$$\Delta m/F = -kt \quad (5)$$

und entspricht dem Massenverlust an Chrom. Die Konstante k änderte ihren Wert nicht, solange die Oberfläche F der Proben konstant blieb und wurde auch durch das Wachstum der äußeren Phase der Deckschicht (siehe Abschnitte 3.2. und 3.7.) nicht beeinflußt. Diffusionsvorgänge durch die sich bildende Deckschicht sind hier offenbar nicht geschwindigkeitsbestimmend. Die Abhängigkeit der Konstanten k vom

Chlorpartialdruck (Abschnitt 3.3.) und von der Strömungsgeschwindigkeit (Abschnitt 3.5.), sowie das parabolische Dickenprofil des Grundmaterials nach der Korrosion (Abschnitt 3.6.) deuten vielmehr auf Transportvorgänge als geschwindigkeitsbestimmende Schritte hin.

In Abschnitt 3.8.2. wurde eine allgemeine Gleichung für den Massentransport von und zur Oberfläche der Probe angegeben:

$$j_A = 0{,}33\ (C_{A_\infty} - C_{A_o})\ \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}}\sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (6)$$

Das ergibt für den Chlorstrom zur Oberfläche mit $C_{Cl_{2_o}} = 0$ und $C_{Cl_{2_\infty}} = \frac{p_{Cl_2}}{RT}$:

$$j_{Cl_2} = 0{,}33\ \frac{p_{Cl_2}}{RT} \cdot \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}}\sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (7)$$

Für den Massenstrom von $CrCl_3$ und $CrCl_4$ weg von der Platte ergibt sich mit $C_{CrCl_{3_o}} = p_{CrCl_3}/RT$ und $C_{CrCl_{3_\infty}} = 0$ sowie $C_{CrCl_{4_o}} = p_{CrCl_4}/RT$ und $C_{CrCl_{4_\infty}} = 0$:

$$j_{CrCl_3} = -0{,}33\frac{p_{CrCl_3}}{RT} \cdot \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}}\sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (8a)$$

$$j_{CrCl_4} = -0{,}33\frac{p_{CrCl_4}}{RT} \cdot \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}}\sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (8b)$$

Hier sind p_{CrCl_3} und p_{CrCl_4} der Dampfdruck von $CrCl_3$ bzw. der Gleichgewichtsdruck von $CrCl_4$.

Für den gesamten Massenstrom weg von der Platte ergibt sich durch Addition von (8a) und (8b) unter der Voraussetzung, daß die beiden Diffusionskoeffizienten ungefähr gleich sind:

$$j_{ges} = j_{CrCl_3} + j_{CrCl_4} = -(p_{CrCl_3} + p_{CrCl_4}) \frac{0{,}33 D_{AB}^{2/3}}{RT \; \nu^{1/6}} \sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (9)$$

Die Konstante der linearen Massenabnahme k ist mit dem Massenstrom j_{ges} verknüpft durch die Beziehung

$$k = \frac{-d(\Delta m/F)}{dt} = -j_{ges} \cdot M_{Cr} \qquad (10)$$

M_{Cr} = Atomgewicht von Chrom.

Das ergibt schließlich:

$$k = (p_{CrCl_3} + p_{CrCl_4}) \frac{0{,}33 \cdot M_{Cr} \cdot D_{AB}^{2/3}}{RT \quad \nu^{1/6}} \sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (11)$$

Dieser Ausdruck enthält einen vom Chlorpartialdruck unabhängigen Term, nämlich den Dampfdruck des $CrCl_3$, und einen vom Chlorpartialdruck abhängigen Term, den Gleichgewichtsdruck von $CrCl_4$:

$$p_{CrCl_4} = \sqrt{K_p \cdot p_{Cl_2}} \qquad (12)$$

Für Temperaturen bis 700° C können wir den Dampfdruck des $CrCl_3$ (siehe Abschnitt 3.8.1.) vernachlässigen. Dann gilt:

$$k = p_{CrCl_4} \cdot \frac{0{,}33 \cdot M_{Cr} \cdot D_{AB}^{2/3}}{RT \quad \nu^{1/6}} \sqrt{\frac{v_\infty}{x}} = p_{Cl_2}^{1/2} \frac{0{,}33 \cdot M_{Cr} \cdot K_p^{1/2} \cdot D_{AB}^{2/3}}{RT \quad \nu^{1/6}} \sqrt{\frac{v_\infty}{x}}$$

oder

$$k = \text{konst} \cdot \sqrt{\frac{v_\infty \cdot p_{Cl_2}}{x}} \qquad (13)$$

Diese Beziehung beschreibt die Abhängigkeit der Konstanten k von der Strömungsgeschwindigkeit v, das Dickenprofil des Chroms als Funktion des Abstands x von der Unterkante der

Probe und die Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck unter Deckschichtbedingungen bei 700° C in Übereinstimmung mit den Experimenten.

In Abschnitt 3.4. war die Temperaturabhängigkeit von k untersucht worden. Da der Dampfdruck von $CrCl_3$ und der Gleichgewichtsdruck von $CrCl_4$ exponentiell mit der Temperatur ansteigen, wächst auch k ungefähr exponentiell. Oberhalb von 750° C wird die Steigung aber langsamer. Bei 800° C war die Probe nur noch von einer dünnen $CrCl_2$-Schicht bedeckt. Der Gleichgewichtsdampfdruck des $CrCl_3$ ist hier größer als der eingestellte Chlorpartialdruck. Deshalb kann kein festes $CrCl_3$ mehr gebildet werden und der Antransport von Chlor wird geschwindigkeitsbestimmend.

Bei Erhöhung des Chlorpartialdrucks wird das Gleichgewicht (4) immer mehr zur Bildung des Tetrachlorids verschoben. Bei einem bestimmten Chlorpartialdruck (in Abschnitt 3.3. bei ≃ 40 Torr) verschwindet schließlich die Deckschicht. Die Kurve durchläuft einen Wendepunkt und k steigt danach mit dem Quadrat des Chlorpartialdrucks an. Versuchsweise können wir annehmen, daß nun eine Reaktion

$$Cr(s) + 2Cl_2(g) = CrCl_4(g) \qquad (14)$$

zugrunde zu legen ist.

Durch das Vorhandensein einer Deckschicht wird die Chlorierungsreaktion also gehemmt. Die Hemmung hängt aber, wie in den Abschnitten 3.2. und 3.7. festgestellt wurde, nicht von der Dicke dieser Deckschicht ab. Die Massenzunahme der

Deckschicht ist gegenüber der Menge an abgedampften Reaktionsprodukten (zum Beispiel bei 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und v = 1,5 cm nach 20 min: 1,5 mg Deckschichtmasse, 16,4 mg Massenverlust) gering und sollte viel größer sein, wenn man annimmt, daß der Abtransport der Reaktionsprodukte geschwindigkeitsbestimmend ist. Offenbar beruht die hemmende Wirkung der Deckschicht auf der Anwesenheit der inneren, stationären $CrCl_2$-Schicht, auf der eine poröse äußere Schicht aufwachsen kann ohne Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit.

4. Die Verflüchtigung von Chrom (III)-oxid

Die oben beschriebenen Messungen haben ergeben, daß Chrom im Chlorstrom zwischen 700 und 800° C durch Bildung flüchtiger Chloride recht schnell verbraucht wird. Durch einen Zusatz von Sauerstoff könnte der Chromverbrauch gebremst werden, wenn eine schützende Oxidschicht gebildet wird. Das Ausmaß der Inhibition hängt dabei sowohl von der Struktur als auch von der chemischen Beständigkeit der Cr_2O_3-Schicht ab. Beide Einflüsse können aber nicht getrennt voneinander betrachtet werden, denn eine starke Reaktionsfähigkeit des Cr_2O_3 würde sich auch hinsichtlich der Porengröße ungünstig für die Inhibition auswirken. Aus diesem Grunde war es wichtig, zunächst einmal das chemische Verhalten von Cr_2O_3 in Chlor /Sauerstoff-Gemischen und in Chlor zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden aus einem Cr_2O_3-Pulver (Firma Riedel-de Haën, Hannover) der Reinheit 99,8 % Tabletten gepreßt. Der Durchmesser der Tabletten betrug 13 mm, ihre Dicke 1,5 mm. Sie wurden zunächst 24 Stunden bei 1000° C in Luft gesintert und dann mit einer Bohrung versehen. Die Massenveränderungen der Tabletten wurden in gleicher Weise wie bei den Chromproben untersucht. Ein Blindversuch in reinem Argon ergab keine Massenänderung bei 700° C.

4.1. Die Verflüchtigung von Chrom (III)-oxid in Chlor/Sauerstoff-Gemischen

Es wurde festgestellt, daß Cr_2O_3 bei Temperaturen zwischen 700 und 800° C in Chlor/Sauerstoff-Gemischen verflüchtigt wird. Der Massenverlust der Tabletten verlief unter allen untersuchten Reaktionsbedingungen proportional zur Reaktionszeit. Analog zu den früheren Untersuchungen können wir auch hier aus der Steigung der Geraden eine Konstante k der linearen Massenabnahme bestimmen. Die hier gefundenen Werte von k sind aber erheblich kleiner als bei der Chlorierung von Chrom. Zum Beispiel hat die Konstante bei T = 700° C, v = 1,5 cm/sec, p_{Cl_2} = 20 Torr und p_{O_2} = 20 Torr den Wert $k = 1{,}95 \cdot 10^{-4}$ mg/cm^2 sec.

4.1.1. Die Verflüchtigungsrate als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks

In dieser Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Konstanten k der linearen Massenabnahme vom Sauerstoffpartialdruck bei T = 700, 750 und 800° C, einer Strömungsgeschwindigkeit v = 1,5 cm/sec und einem festgehaltenen Chlorpartialdruck p_{Cl_2} = 20 Torr ermittelt. Abb. 14 zeigt den Verlauf von k im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 1 und 200 Torr. Die Auswertung der Kurven ergibt, daß k sehr genau mit der 4.Wurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck ansteigt:

$$k \sim \sqrt[4]{p_{O_2}} \quad .$$

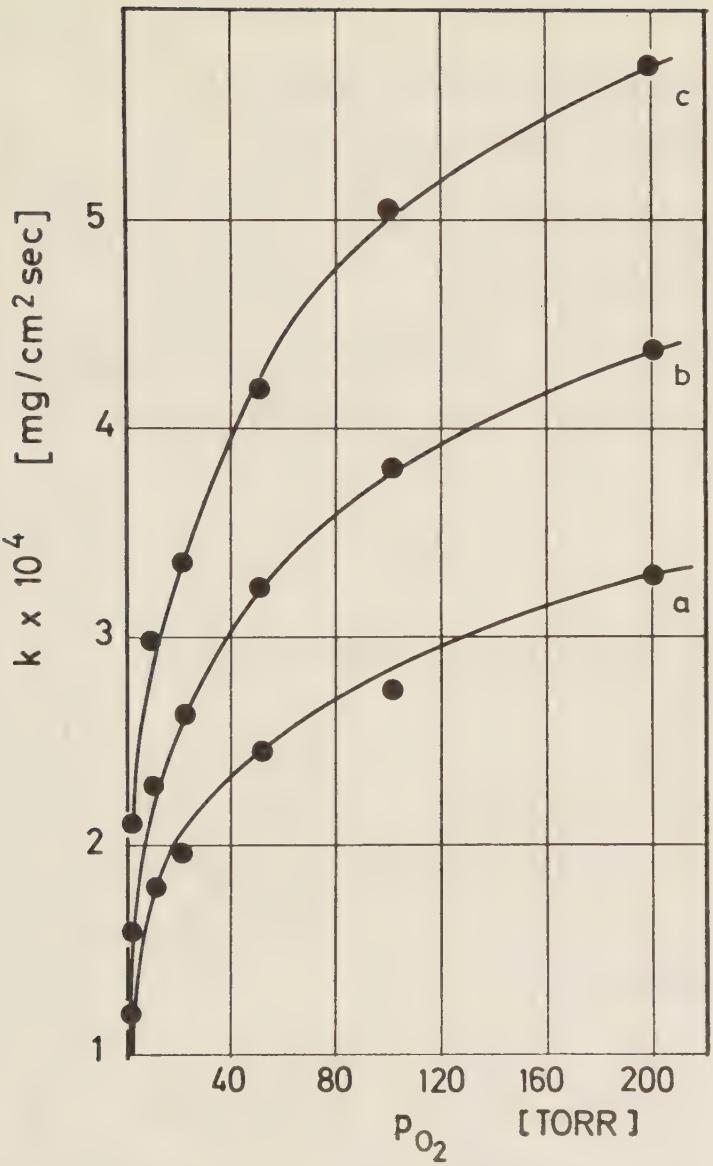


Abb. 14 Die Konstante der linearen Massenabnahme als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks

p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec

a: T=700°C, b: T=750°C, c: T=800°C

4.1.2. Die Verflüchtigungsrate als Funktion des Chlorpartialdruckes

In dieser Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorpartialdruck bei T = 700° C, einer Strömungsgeschwindigkeit v = 1,5 cm/sec und einem festgehaltenen Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} = 20 Torr untersucht. Abb. 15 gibt den Verlauf von k zwischen p_{Cl_2} = 10 und p_{Cl_2} = 70 Torr wieder. Die Konstante k wächst linear mit dem Chlorpartialdruck:

$$k \sim p_{Cl_2} .$$

4.1.3. Die Verflüchtigungsrate als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit

Wie bei der Chlorierung von Chrom wurde auch hier eine Abhängigkeit der Massenverlustrate von der Strömungsgeschwindigkeit festgestellt. Bei T = 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und p_{O_2} = 100 Torr wuchs die Konstante k zwischen v=1cm/sec und v = 6cm/sec etwa mit der Wurzel aus der Strömungsgeschwindigkeit:

$$k \sim \sqrt{v} .$$

4.2. Die Verflüchtigung von Chrom (III)-oxid in Chlor

Auch in reiner Chloratmosphäre verlieren Cr_2O_3-Tabletten an Masse. Der Massenverlust ist ebenfalls proportional zur Reaktionszeit. Die Konstanten k der linearen Massenabnahme

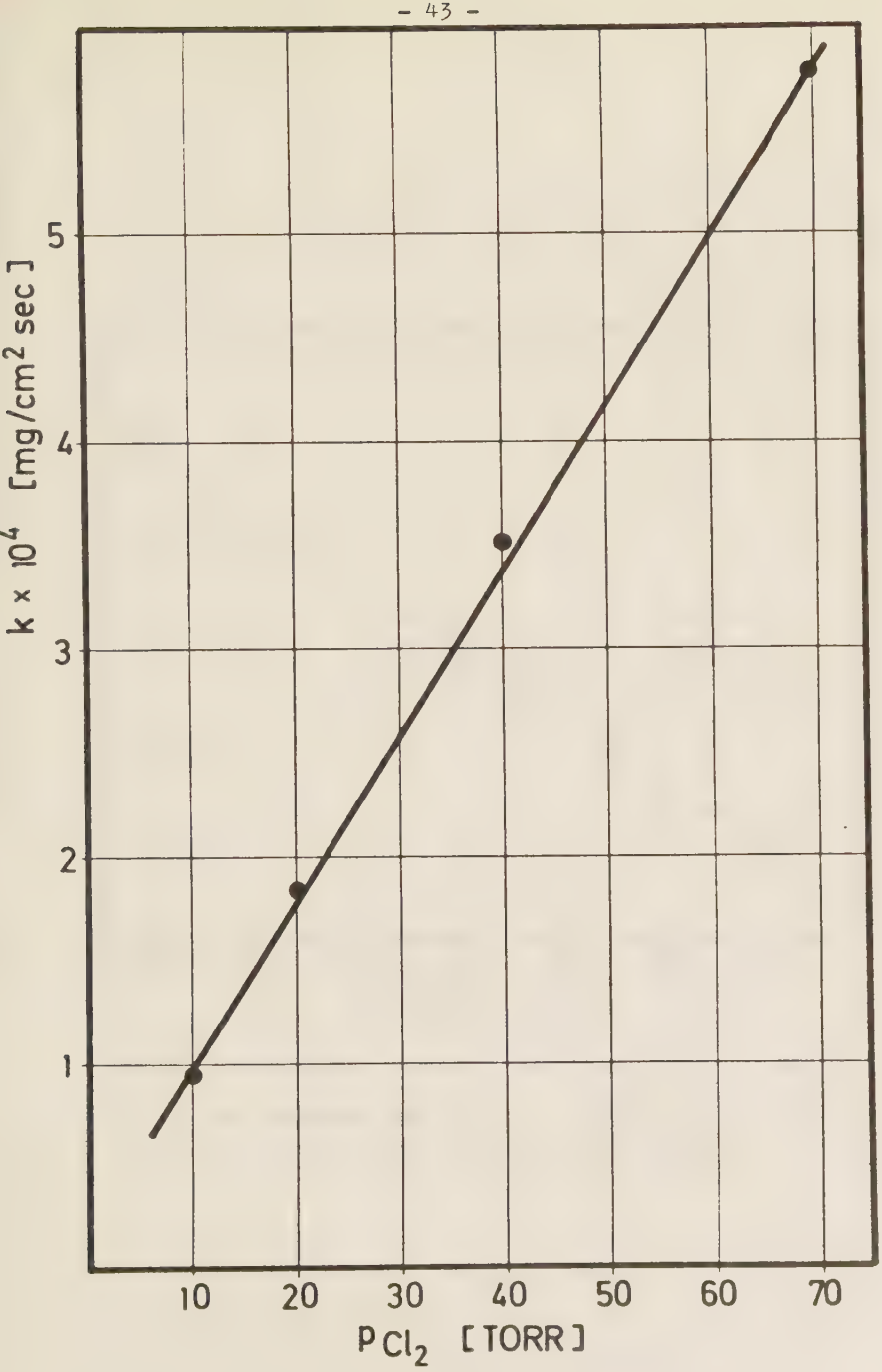


Abb. 15 Die Konstante der linearen Massenabnahme als Funktion des Chlorpartialdrucks
T=700°C, p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec

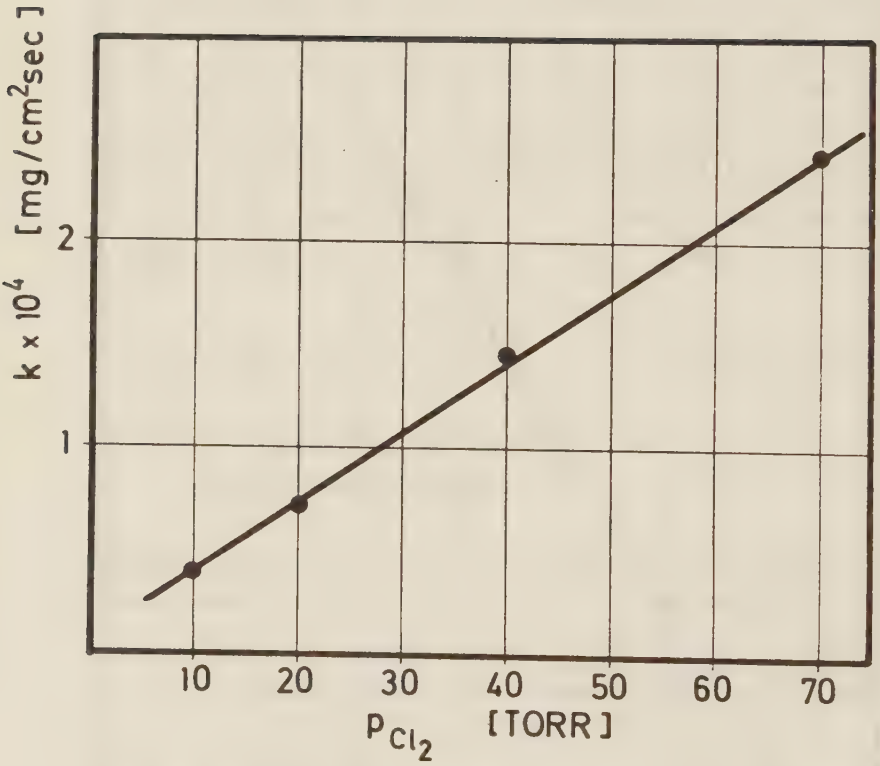


Abb. 16 Die Konstante der linearen Massenabnahme als Funktion des Chlorpartialdrucks
T=700°C, v=1,5 cm/sec

haben hier noch niedrigere Werte als in Chlor/Sauerstoff-Gemischen. Bei T = 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und v = 1,5 cm/sec wurde z.B. k = $0{,}72 \cdot 10^{-4}$ mg/cm²sec gefunden. In Abb. 16 ist der Verlauf von k gegen den Chlorpartialdruck zwischen p_{Cl_2} = 10 und p_{Cl_2} = 70 Torr dargestellt. Auch hier gilt:

$$k \sim p_{Cl_2}.$$

4.3. Diskussion

Cr_2O_3 weist bei hohen Temperaturen eine beträchtliche Reaktionsfähigkeit auf, die seine inhibierende Wirkung in der Korrosion von Chrom und chromhaltigen Legierungen einschränkt.

Massenspektrometrische Untersuchungen [22] haben ergeben, daß der Dampf über Cr_2O_3 unter neutralen Bedingungen bei 1566° C aus Cr, CrO, CrO_2, O_2 und O besteht. Der gesamte, dissoziative Dampfdruck beträgt bei dieser Temperatur ungefähr $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Bei 1325° C liegt er bereits unter 10^{-6} Torr [4]. Im hier untersuchten Temperaturbereich kann der Dampfdruck des Cr_2O_3 ohne weiteres vernachlässigt werden. In reinem Argon konnte deshalb im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Massenverlust der Cr_2O_3-Tabletten festgestellt werden.

Bei der Oxidation von Chrom treten oberhalb von 1000° C Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz auf. Durch zahlreiche thermodynamische und kinetische Untersuchungen [4], [22-27] ist sichergestellt worden, daß diese Abweichungen

auf einer oxidativen Verflüchtigung des gebildeten Cr_2O_3 gemäß

$$Cr_2O_3(s) + {}^3/2\ O_2(g) = 2CrO_3(g) \qquad (1)$$

beruhen. KIM und BELTON [25] haben für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$Kp = p^2CrO_3/p_{O_2}^{3/2} \qquad (2)$$

dieser Reaktion zwischen 1324 und 1583° C die Beziehung

$$\log Kp = -24700/T + 6{,}2 \qquad (3)$$

angegeben. Auf 700° C extrapoliert, ergäbe sich bei einem Sauerstoffpartialdruck von 76 Torr für den Partialdruck von CrO_3 ein Wert $p_{CrO_3} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ Torr. Demgegenüber beträgt der scheinbare Dampfdruck über Cr_2O_3 in Chlor/Sauerstoff-Gemischen, ermittelt nach der Mitführungsmethode, bei 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und p_{O_2} = 76 Torr ungefähr $1{,}1 \cdot 10^{-1}$ Torr [28]. Die Bildung von CrO_3 fällt also unter den hier vorliegenden Bedingungen ebenfalls nicht ins Gewicht.

Das Verhalten von Cr_2O_3 in Chlor/Sauerstoff-Gemischen ist bisher wenig untersucht worden. Als gasförmige Reaktionsprodukte können hier neben dem wohlbekannten CrO_2Cl_2 auch CrO_2Cl, das bei der Blitzlichtphotolyse von CrO_2Cl_2 als Zwischenprodukt beobachtet wurde [29], sowie $CrOCl_3$ [30] auftreten. Die hier vorliegenden Messungen zeigen aber, daß keine nennenswerten Mengen CrO_2Cl oder $CrOCl_3$ gebildet werden. Die Konstanten k der linearen Massenabnahme folgen streng der 4.Wurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck und linear dem Chlorpartialdruck, gemäß einer Reaktion

$$Cr_2O_3(s) + 2Cl_2(g) + 1/2\ O_2(g) = 2CrO_2Cl_2(g) \qquad (4)$$

Für den Gleichgewichtspartialdruck von CrO_2Cl_2 ergibt sich daraus:

$$p_{CrO_2Cl_2} = Kp^{1/2} \cdot p_{Cl_2} \cdot p_{O_2}^{1/4} \qquad (5)$$

Die gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Strömungsgeschwindigkeit zeigt, daß auch unter den hier gewählten Bedingungen die Diffusion des gasförmigen Reaktionsprodukts durch die laminare Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Nach dem 1.FICK'schen Gesetz gilt wieder:

$$j_{CrO_2Cl_2} = D_{AB} (C_{CrO_2Cl_2\infty} - C_{CrO_2Cl_2o})/\delta \ [mol/cm^2sec] \qquad (6)$$

(D_{AB} = Diffusionskoeffizient von CrO_2Cl_2 im Gasgemisch,
δ = Dicke der laminaren Grenzschicht)

Mit $C_{CrO_2Cl_2\infty} = 0$ und $C_{CrO_2Cl_2} = p_{CrO_2Cl_2}/RT = Kp^{1/2} p_{Cl_2} p_{O_2}^{1/4}/RT$ erhält man:

$$j_{CrO_2Cl_2} = -D_{AB} Kp^{1/2} p_{Cl_2} p_{O_2}^{1/4}/\delta RT \qquad (7)$$

Der Fluß $j_{CrO_2Cl_2}$ [mol/cm^{2}sec] ist mit der linearen Geschwindigkeitskonstanten k [mg/cm^{2}sec] durch die Beziehung

$$j_{CrO_2Cl_2} = -2k/10^3 \cdot M_{Cr_2O_3} \qquad (8)$$

($M_{Cr_2O_3}$ = Molekulargewicht von Cr_2O_3)

verbunden, denn aus einem Mol Cr_2O_3 entstehen 2 Mol CrO_2Cl_2. Das ergibt schließlich

$$k = 10^3 D_{AB} \cdot M_{Cr_2O_3} Kp^{1/2} p_{Cl_2} p_{O_2}^{1/4}/2\delta RT \ [mg/cm^2sec] \qquad (9)$$

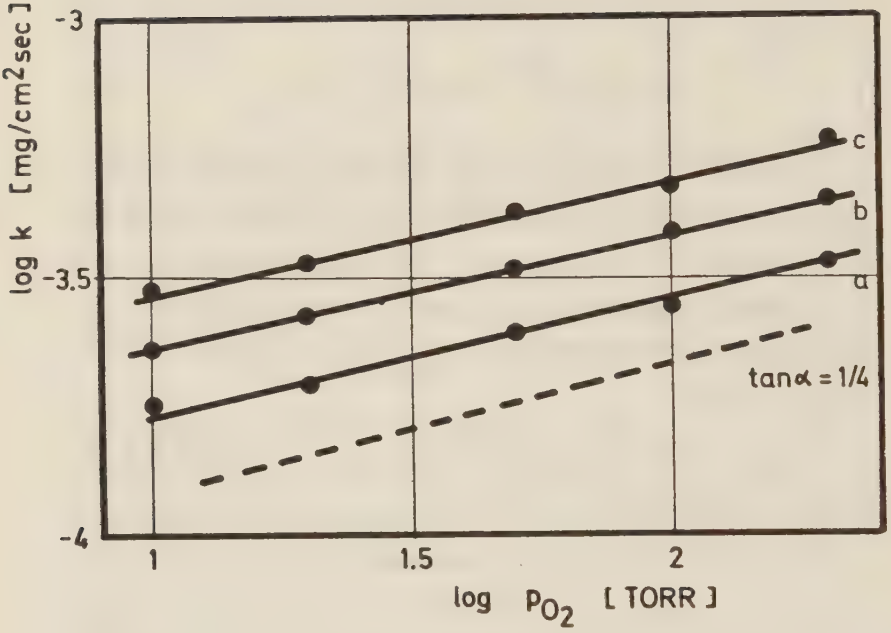


Abb. 17 Die Konstante der linearen Massenabnahme als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in doppelt logarithmischer Auftragung
p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec
a: T=700°C
b: T=750°C
c: T=800°C

Abb. 17 zeigt in doppelt logarithmischer Auftragung die Abhängigkeit der Konstanten k vom Sauerstoffpartialdruck. Die Steigung der Geraden stimmt sehr gut mit dem theoretisch geforderten Wert von tan $\alpha = 1/4$ überein.

Über die Dicke der Strömungsgrenzschicht sollen hier keine näheren Angaben gemacht werden, da keine rechteckigen Platten, sondern Kreisscheiben (Tabletten) benutzt wurden. Offenbar gilt aber auch hier $\delta \sim v_\infty^{-1/2}$, so daß $k \sim v_\infty^{1/2}$ gefunden werden konnte.

Chromylchlorid zersetzt sich bereits bei 360° C unter Bildung von CrO_2 und Cr_2O_3 [31]. Zersetzungsversuche [32] im Sauerstoffstrom haben ergeben, daß bei 360° C die Zersetzung abläuft gemäß

$$CrO_2Cl_2 \rightarrow CrO_2 + Cl_2. \qquad (10)$$

Eine Temperatursteigerung auf 380-400° C begünstigt eine Cr_2O_3-Bildung. Bei den hohen, hier angewendeten Temperaturen ist ein Nachweis des gebildeten Chromylchlorids nicht einfach und nur durch spezielle massenspektrometrische Methoden möglich.

Das gilt auch für die Reaktion zwischen Cr_2O_3 und Chlor. Diese Reaktion wurde meines Erachtens überhaupt noch nicht näher untersucht. Angaben über die Natur der entstehenden Reaktionsprodukte sind widersprüchlich. Nach MOISSAN [33] reagiert Cr_2O_3 bei 440° C mit trockenem Chlor unter teilweiser Bildung von $CrCl_3$, während in feuchtem Chlor rote

CrO_2Cl_2-Dämpfe entstehen. Bei Rotglut wird sowohl violettes $CrCl_3$ als auch rotes CrO_2Cl_2 gebildet [34]. Nach einer Stunde Chlorierung (keine Angaben zu Strömungsgeschwindigkeit und Chlorpartialdruck) bei 800° C unter Bildung von "Chromchloriden" beträgt der Massenverlust von Cr_2O_3 6,6 %. Bei Anwesenheit von Kohlenstoff beschleunigt sich die Reaktion stark [35]. Bei Abwesenheit von Kohlenstoff bildet sich CrO_2Cl_2, bei Anwesenheit erfolgt die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen und ergibt $CrCl_3$ [36].

Die hier vorliegenden Untersuchungen haben ergeben, daß Cr_2O_3 im Chlorstrom proportional zur Reaktionszeit an Masse verliert. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k sind erheblich kleiner als in Chlor/Sauerstoff-Gemischen. Die gefundene lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorpartialdruck ließe sich erklären durch eine Bruttoreaktion der Form

$$2Cr_2O_3\,(s) + 5Cl_2(g) = 2CrO_2Cl_2(g) + 2CrCl_3(g) + O_2(g) \qquad (11)$$

Aus fünf Molekülen Chlor entstehen hier fünf Moleküle Reaktionsprodukte.

5. Die Korrosion von Chrom in Chlor/Sauerstoff-Gemischen

Wenn beim gleichzeitigen Angriff von Chlor und Sauerstoff auf Chrom eine geschlossene, einigermaßen dichte äußere Oxidschicht gebildet wird, tritt eine Inhibition ein, denn der Massenverlust von Cr_2O_3 im Chlor/Sauerstoff-Strom ist sehr viel kleiner als der von Chrom im Chlorstrom unter gleichen Bedingungen. Die Bildung dieser Schicht ist aber wegen der hohen thermodynamischen Stabilität des Oxids zu erwarten.

Die Vorbereitung der Proben und die Ausführung der Versuche geschah analog zu den früheren Messungen. Auch hier wurde wieder bei 1 atm Gesamtdruck unter Verwendung von Argon als Trägergas operiert.

5.1. Der zeitliche Verlauf der Korrosion bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken und Temperaturen

Die Abb. 18 und 19 zeigen bei T = 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und v = 1,5 cm/sec den zeitlichen Verlauf der Massenänderung bei Sauerstoffpartialdrucken zwischen 0 und 100 Torr. Es lassen sich drei charakteristische Sauerstoffpartialdruckbereiche unterscheiden:

1. Der Bereich zwischen 0 und 2 Torr. Hier war der anfängliche Massenverlust der Proben noch groß. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war schlecht, da eine Abscheidung gebildeter Chromchloride als Cr_2O_3 am Quarzfaden des Wäge-

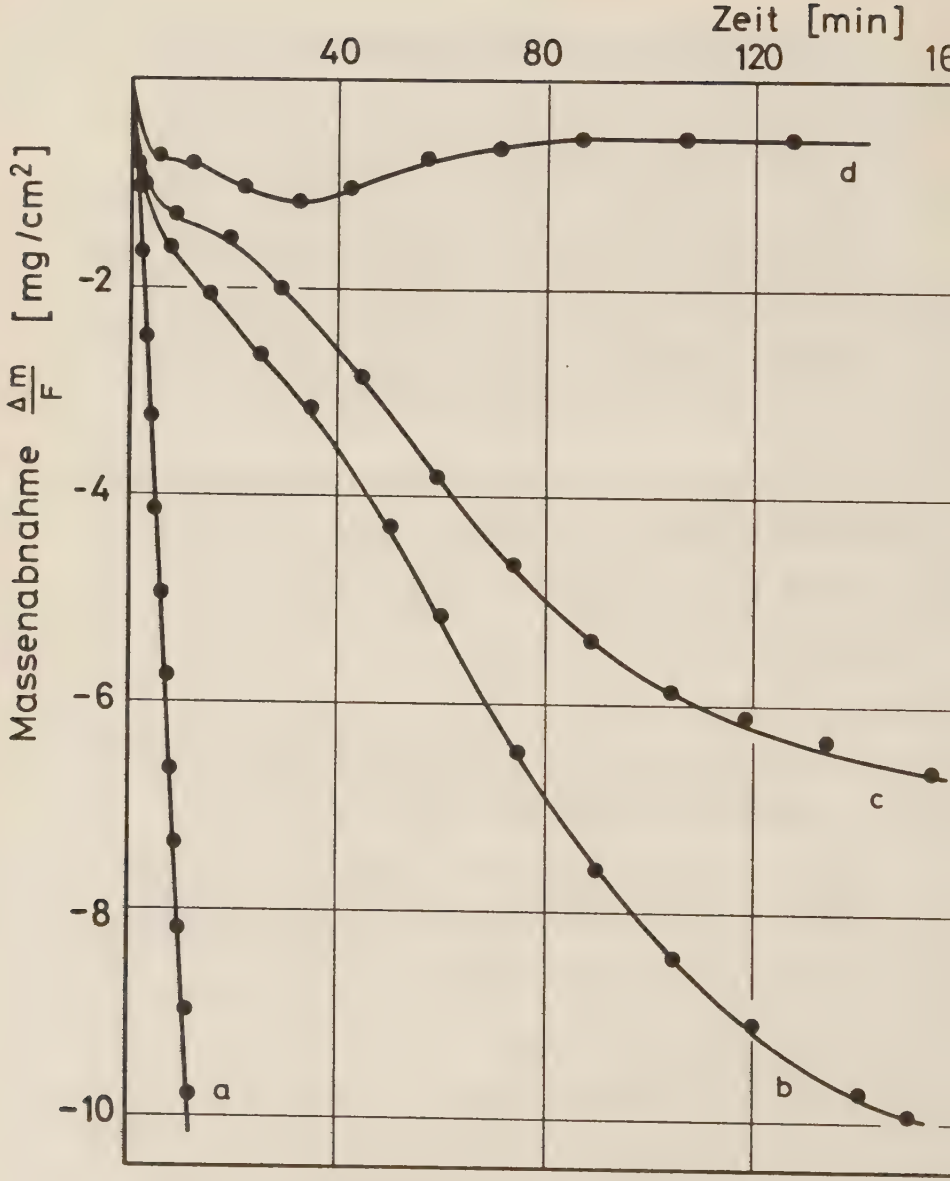


Abb. 18 Zeitlicher Verlauf der Korrosion von Chrom bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken
T=700°C, p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec
a: kein O_2, b: p_{O_2}=0,5 Torr, c: p_{O_2}=1 Torr,
d: p_{O_2}=2 Torr

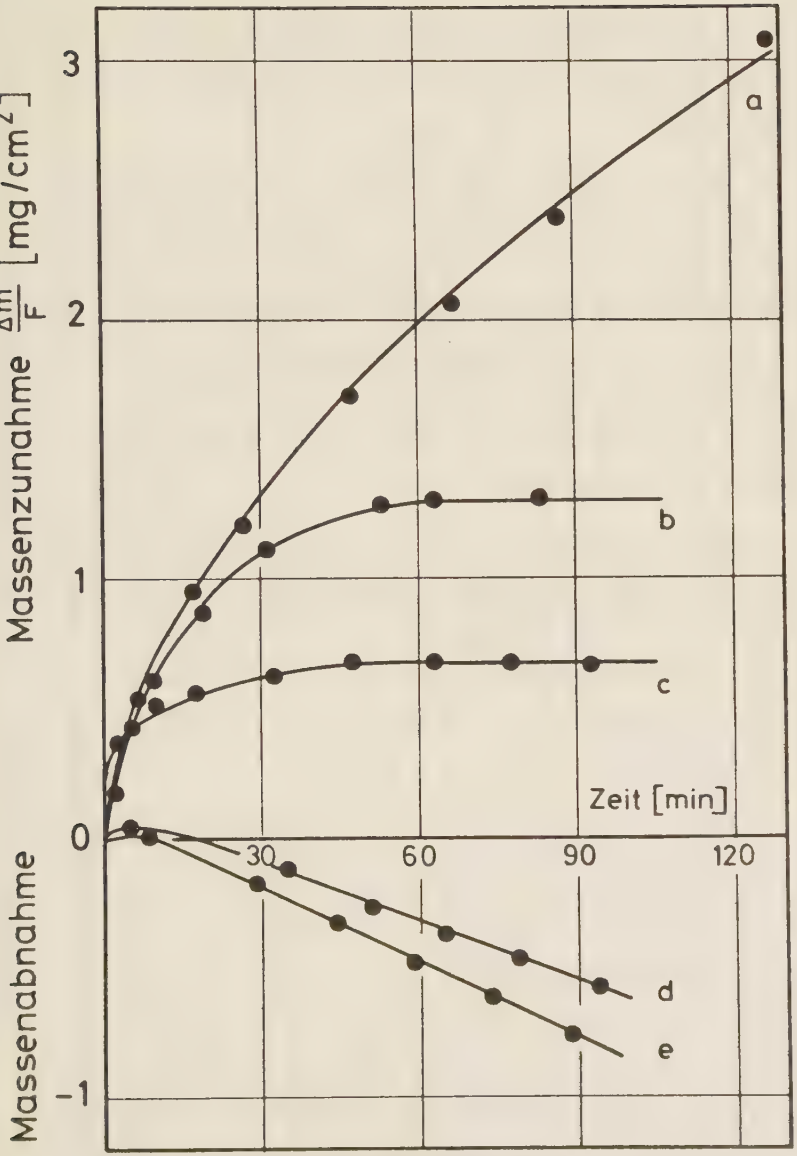


Abb. 19 Zeitlicher Verlauf der Korrosion von Chrom bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken
T=700°C, p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec
a: p_{O_2}=3,5 Torr, b: p_{O_2}=10 Torr, c: p_{O_2}=20 Torr
d: p_{O_2}=50 Torr, e: p_{O_2}=100 Torr

systems nicht zu vermeiden war. Auf diese Störung sind auch die Wendepunkte der Kurvenverläufe b-d der Abb. 18 zurückzuführen.

2. Der Bereich zwischen 2 und 20 Torr. In diesem Sauerstoffpartialdruckbereich wird eine Massenzunahme der Proben beobachtet. Offenbar gibt es einen Sauerstoffpartialdruck, bei dem die Massenzunahme ein Maximum erreicht. Die Probenmassen nehmen nach einer bestimmten Reaktionszeit (abhängig vom Sauerstoffpartialdruck) einen stationären Wert an. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wird keine Massenänderung mehr beobachtet.

3. Der Bereich oberhalb 20 Torr. Hier wird nach einer kleinen, anfänglichen Massenzunahme ein der Reaktionszeit proportionaler Massenverlust festgestellt. Die Konstanten der linearen Massenabnahme errechnen sich zu $k = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ $mg/cm^2 sec$ für p_{O_2} = 50 Torr und $k = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ $mg/cm^2 sec$ für p_{O_2} = 100 Torr.

Bei höheren Temperaturen treten zusätzliche Phänomene auf. Abb. 20 gibt den Verlauf der Korrosion bei 800° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und v = 1,6 cm/sec für vier ausgewählte Sauerstoffpartialdrucke wieder. Bei p_{O_2} = 1 Torr tritt noch ein starker, zur Reaktionszeit proportionaler Massenverlust auf. (Aus Gründen der Raumaufteilung ist nur der Verlauf für die ersten drei Minuten aufgezeichnet, die Reaktion wurde aber über einen längeren Zeitraum verfolgt.) Die Geschwindigkeitskonstante liegt jedoch mit $k=1{,}75 \cdot 10^{-2}$ $mg/cm^2 sec$ unter dem bei der Chlorierung von Chrom unter

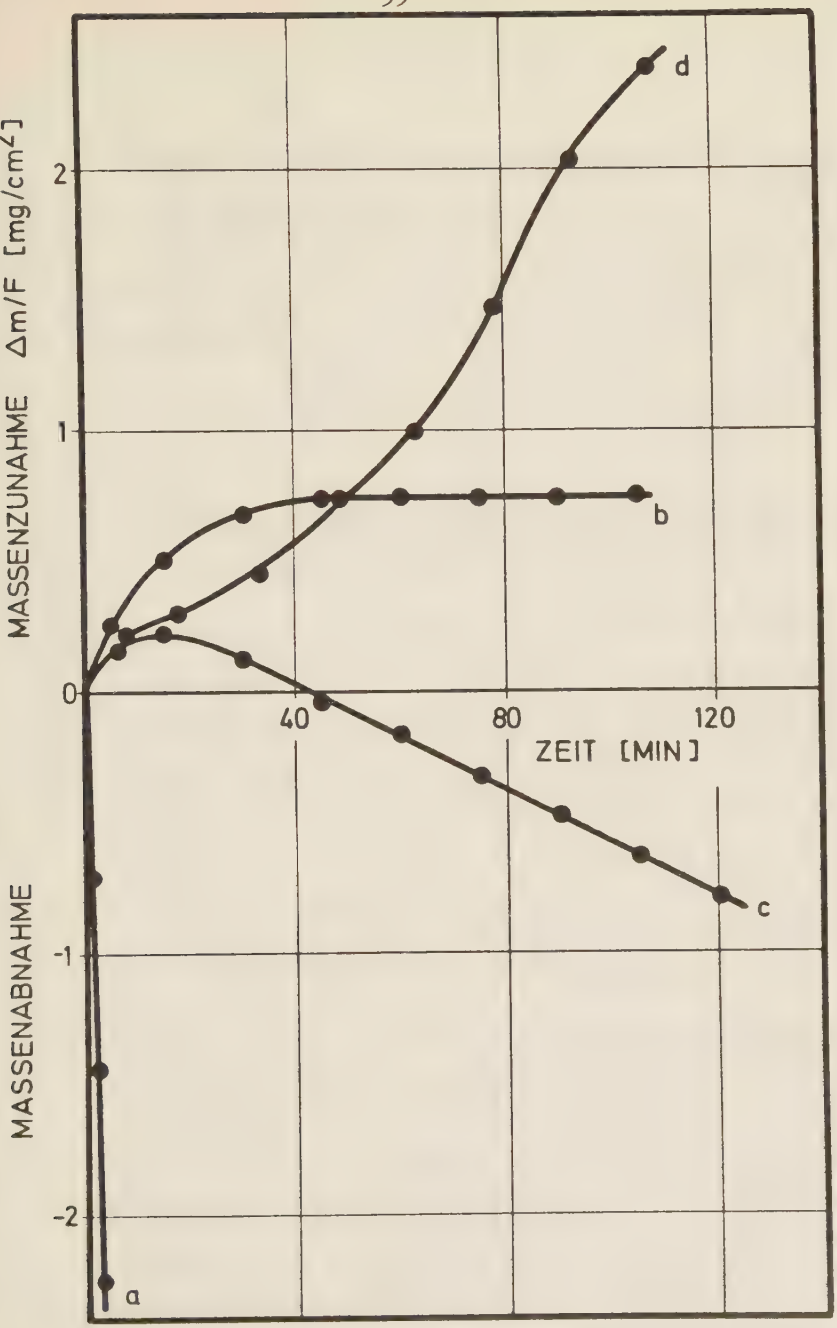


Abb. 20 Zeitlicher Verlauf der Korrosion von Chrom bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken
T=800°C, p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,6 cm/sec
a: p_{O_2}=1 Torr, b: p_{O_2}=5 Torr, c: p_{O_2}=20 Torr,
d: p_{O_2}=100 Torr

gleichen Bedingungen gefundenen Wert von $k = 3{,}07 \cdot 10^{-2}$ mg/cm^{2}sec. Die bei 700° C erst oberhalb von p_{O_2} = 20 Torr gefundene, langsame lineare Massenabnahme tritt hier bereits bei p_{O_2} = 20 Torr ein. Bei p_{O_2} = 100 Torr wird aber eine starke Massenzunahme beobachtet, die wohl auf Bruchbildung in der Oxidschicht zurückzuführen ist.

5.2. Der Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes auf die Masse der Deckschicht und den Chromverbrauch

Es ist offensichtlich, daß die Kurven der Abb. 18 - 20 Massenveränderungen wiedergeben, die aus mehreren gleichzeitig ablaufenden Reaktionen resultieren. Um feststellen zu können, wie der Sauerstoffpartialdruck das Verhältnis von festen zu flüchtigen Reaktionsprodukten beeinflußt, wurde bei T = 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr und v = 1,5 cm/sec die Deckschichtmasse und der Chromverbrauch nach einer Korrosionsdauer von 1 Stunde bei Sauerstoffpartialdrucken zwischen 1 und 100 Torr bestimmt. Wie Abb. 21 zeigt, ist bei kleinen Sauerstoffpartialdrucken der Anteil flüchtiger Produkte noch groß. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck nimmt der Chromverbrauch jedoch rasch ab, während die Deckschichtmasse ein Maximum durchläuft. Bis etwa p_{O_2} = 20 Torr bewegen sich die Deckschichtmassen in der Größenordnung der bei der Chlorierung von Chrom gefundenen Werte. Oberhalb dieses Druckes werden aber sowohl Deckschichtmasse als auch Chromverbrauch recht klein. Die Inhibition ist hier besonders ausgeprägt.

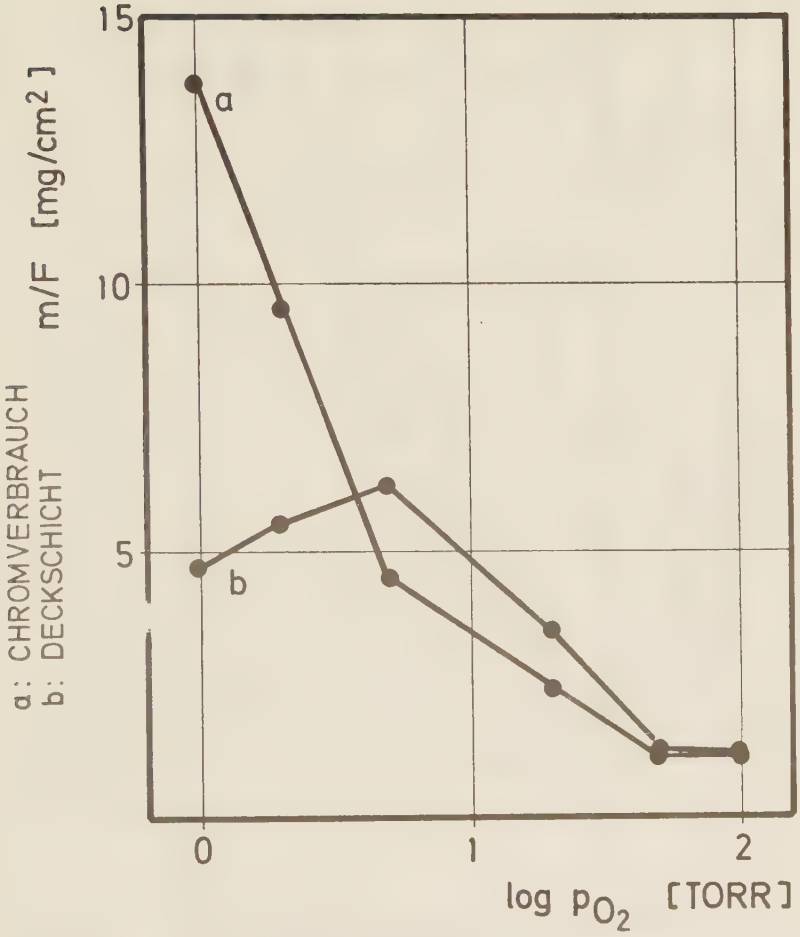


Abb. 21 Abhängigkeit der Deckschichtmasse und des Chromverbrauchs vom Sauerstoffpartialdruck
T=700°C, p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec
t=60 min

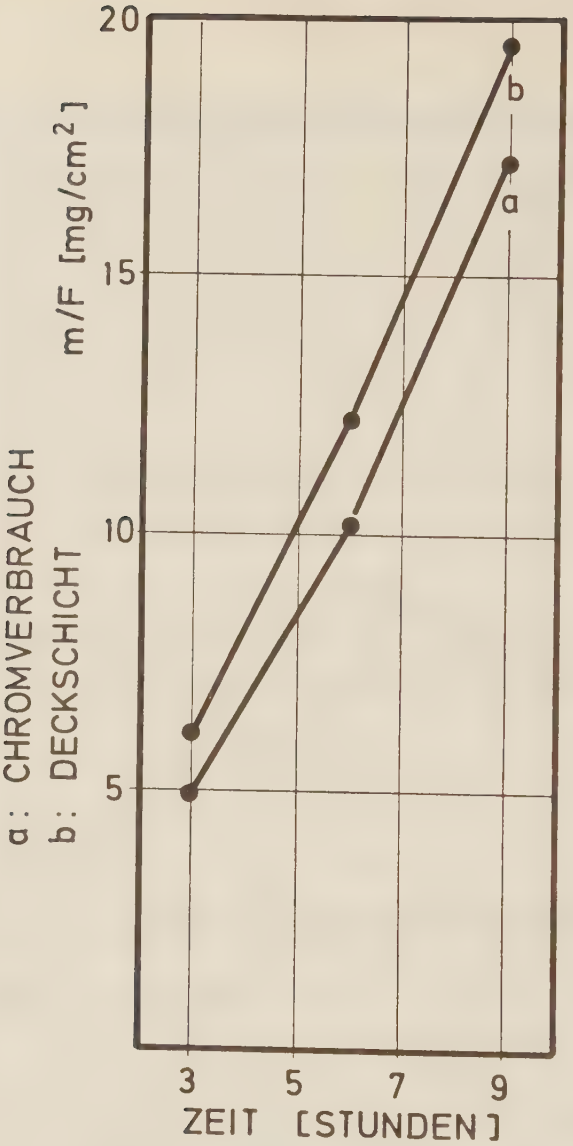


Abb. 22 Abhängigkeit der Deckschichtmasse und des Chromverbrauchs von der Reaktionszeit
T=700°C, p_{Cl_2} = 20 Torr, p_{O_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec

5.3. Die Masse der Deckschicht und der Chromverbrauch in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Wie aus den Abb. 18-20 hervorgeht, erreichen die Probenmassen unter bestimmten Bedingungen einen von der Reaktionszeit unabhängigen Wert. Das kann aber nicht auf einen Stillstand der Reaktion zurückgeführt werden, denn Cr_2O_3 wird, wie die früheren Messungen zeigen, in Chlor/Sauerstoff-Gemischen verflüchtigt. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde bei T = 700° C, p_{Cl_2} = 20 Torr, p_{O_2} = 20 Torr und v = 1,5 cm/sec die Masse der Deckschicht und des verbrauchten Chroms nach verschiedenen Korrosionszeiten bestimmt. Abb. 22 zeigt das Ergebnis. Die Masse der Deckschicht und des umgesetzten Chroms steigt ungefähr linear mit der Reaktionszeit an. Wenn die Probenmasse einen stationären Wert erreicht, wird die Massenzunahme durch Bildung fester Reaktionsprodukte durch eine ebenso große Massenabnahme infolge Bildung flüchtiger Produkte gerade ausgeglichen.

5.4. Der zeitliche Verlauf der Korrosion bei begrenzter Sauerstoffeinwirkungsdauer

Hier wurde untersucht, wie sich die Proben verhalten, wenn nach einer bestimmten Korrosionszeit im Chlor/Sauerstoff-Gemisch die Sauerstoffzufuhr unterbunden wird. Bei T=700°C und v = 1,5 cm/sec wurden Proben a: 2 Stunden, b: 4 Stunden einem Gemisch der Zusammensetzung p_{Cl_2} = 20 Torr und

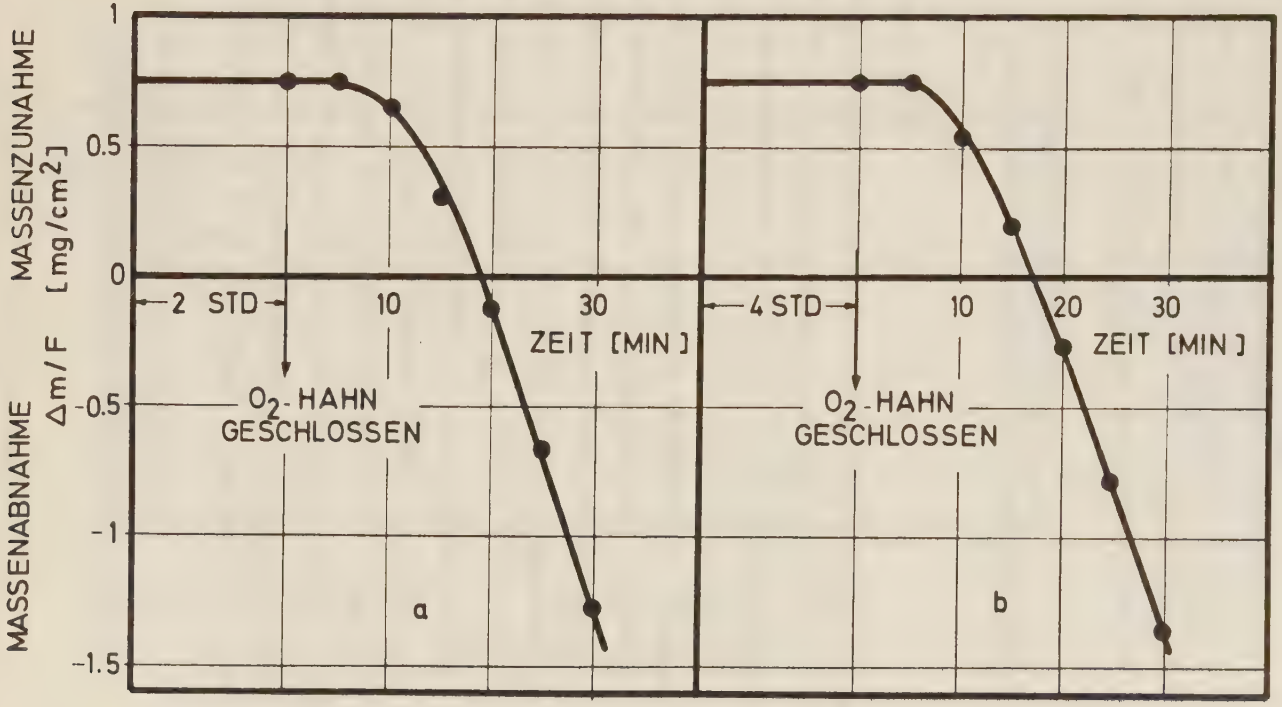


Abb. 23 Zeitlicher Verlauf der Korrosion nach Drosselung der Sauerstoffzufuhr. T=700°C, v=1,5 cm/sec
a: Zunächst 2 Stunden Korrosion bei $p_{Cl_2}=p_{O_2}=20$ Torr
b: " 4 " " " " "

p_{O_2} = 20 Torr ausgesetzt und dann die Sauerstoffzufuhr gedrosselt. Wie aus Abb. 23 hervorgeht, ist der Verlauf der Massenabnahme der Proben nach Drosselung der Sauerstoffzufuhr trotz unterschiedlicher Korrosionsdauer im Gemisch nahezu gleich. Nach einer Übergangszeit von 5 Minuten, in der keine Massenänderung beobachtet wird, verlieren die Proben immer stärker an Masse. Die Massenabnahme folgt in den ersten 30 Minuten recht gut dem Quadrat der Reaktionszeit:

$$-\frac{\Delta m}{F} \sim t^2$$

5.5. Aufbau der Deckschicht und Analyse der Reaktionsprodukte

Die Proben waren nach Beendigung der Reaktion in der Regel von grünen Schichten völlig bedeckt. Eine röntgenographische Analyse ergab rhomboedrisches Cr_2O_3 als Bestandteil der äußeren Deckschicht. Nur bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrucken war die Bedeckung selbst nach längerer Reaktionszeit lediglich partiell. Abb. 24 zeigt diesen Sachverhalt schematisch:

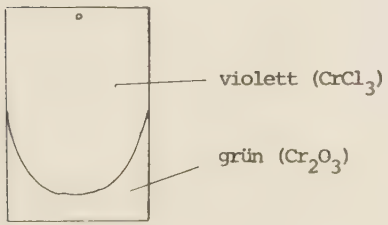


Abb. 24

Äußeres Bild einer Probe nach Korrosion im Chlor/Sauerstoff-Gemisch bei kleinen Sauerstoffpartialdrucken

Bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 20 Torr zeigten die Proben ein Schichtenprofil $Cr/CrCl_2/CrCl_3/Cr_2O_3$. Auf das Vorhandensein der inneren $CrCl_2$-Schicht wird jedoch nur wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Proben und der leichten Abwaschbarkeit der Deckschicht vom Metall geschlossen. Wegen der Porösität und geringen mechanischen Haftung der gesamten Deckschicht, sowie der Hygroskopizität der Chlorid-Schichten erwies sich eine eingehende Untersuchung der Deckschichten ähnlich schwierig wie schon bei den Chlorierungsexperimenten. Um eine Vorstellung vom Dickenverhältnis der einzelnen Schichten zu bekommen (bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken), wurden einige Proben wie früher beschrieben eingebettet, an der Längskante angeschliffen und im Lichtmikroskop untersucht. Wie zu erwarten, nahm mit Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes der Anteil der Cr_2O_3-Phase auf Kosten der $CrCl_3$-Phase zu. Abb. 25 zeigt in Dunkelfeldaufnahme das Profil der Deckschicht einer Probe, die 1 Stunde bei $T = 700^{o}$ C und $v = 1{,}5$ cm/sec im Chlor/Sauerstoff-Gemisch ($p_{Cl_2} = 20$ Torr, $p_{O_2} = 10$ Torr) korrodierte. Die voluminöse Struktur der Schichten ist gut zu erkennen.

Im Vergleich dazu zeigt Abb. 26 das Profil einer Probe, die bei einem Sauerstoffpartialdruck von 100 Torr unter sonst gleichen Bedingungen korrodierte. Hier ist nur noch eine dünne Cr_2O_3-Schicht erkennbar.

Abb. 25

Profil einer im Cl_2/O_2-Gemisch korrodierten Probe
T = 700° C, v = 1,5 cm/sec
p_{Cl_2} = 20 Torr, p_{O_2} = 10 Torr
t = 60 min
Dunkelfeldaufnahme

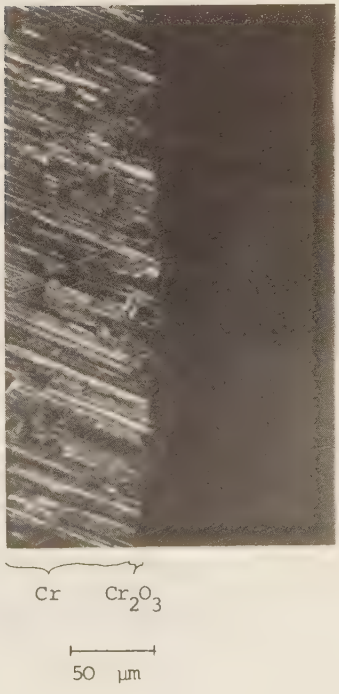


Abb. 26

Profil einer im Cl_2/O_2-Gemisch korrodierten Probe
T = 700° C, v = 1,5 cm/sec,
p_{Cl_2} = 20 Torr, p_{O_2} = 100 Torr
t = 60 min
Dunkelfeldaufnahme

5.6. Diskussion

Auf Grund der Deckschichtanalysen, der in den Abb. 18 - 20 dargestellten Korrosionsverläufe und der Untersuchungen am Cr_2O_3 müssen für die Korrosion von Chrom in Chlor/Sauerstoff-Gemischen folgende Teilreaktionen angenommen werden:

feste Reaktionsprodukte

$$Cr(s) + Cl_2(g) = CrCl_2\ (s) \quad (1)$$

$$CrCl_2(s) + 1/2\ Cl_2(g) = CrCl_3\ (s) \quad (2)$$

$$2CrCl_3(s) + 3/2\ O_2(g) = Cr_2O_3(s) + 3Cl_2(g) \quad (3)$$

gasförmige Reaktionsprodukte

$$CrCl_3(s) = CrCl_3(g) \quad (4)$$

$$CrCl_3(g) + 1/2\ Cl_2(g) = CrCl_4(g) \quad (5)$$

$$Cr_2O_3(s) + 2Cl_2(g) + 1/2\ O_2(g) = CrO_2Cl_2(g) \quad (6)$$

Während bei der Chlorierung von Chrom und bei der Verflüchtigung von Cr_2O_3 eine oder mehrere Reaktionen mit konstanter Geschwindigkeit ablaufen, verschiebt hier das Wachstum der äußeren Cr_2O_3-Schicht zeitlich den Anteil einiger Einzelreaktionen an der Bruttomassenänderung der Proben. Das führt zu einer größeren Vielfalt möglicher Korrosionsverläufe.

Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrucken dominieren zunächst die Reaktionen (4) und (5) und der anfängliche Massenverlust der Proben ist groß. Erst allmählich bedeckt sich die Oberfläche gemäß Reaktion (3) mit Oxid, und die Reaktionen (4) und (5) nehmen ab. Abb. 24 zeigt, daß das Oxid bevorzugt an der Unterkante der Probe aufwächst. Bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrucken ist das Wachstum der Oxid-

schicht durch die Diffusion des Sauerstoffs durch die laminare Grenzschicht kontrolliert und somit durch die Strömungsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Auch Reaktion (6) begrenzt das Wachstum der Oxidschicht. Der Verlauf a in Abb. 20 könnte darauf zurückzuführen sein, daß in der Zeiteinheit eine gleiche Menge Oxid durch Reaktion (3) gebildet und durch Reaktion (6) wieder abgebaut wird, so daß eine stationäre, partielle Oxidbedeckung resultiert. Dann ist die Massenabnahme zeitlich konstant, aber kleiner als bei Abwesenheit von Sauerstoff.

Bei größeren Sauerstoffpartialdrucken werden von Anfang an Massenzunahmen der Probe beobachtet. Der Gang der Korrosionsverläufe in Abb. 18 und 19 legt nahe, einen Sauerstoffpartialdruck anzunehmen, bei dem die Bruttomassenzunahme der Probe ein Maximum erreicht. Dieser Druck muß so bemessen sein, daß die Reaktionen (4) und (5) bereits bei Reaktionsbeginn keine Rolle mehr spielen, der Chlorid-Anteil der Deckschicht aber noch groß ist und andererseits auch Reaktion (6) noch nicht ins Gewicht fällt. Bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks nimmt die Massenzunahme wieder ab, weil der Chlorid-Anteil der Deckschicht sinkt und Reaktion (6) zunimmt (wenn auch nur mit der 4.Wurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck, s.o.!). Die beobachteten stationären Werte der Massenzunahme sind nicht durch einen Stillstand der Reaktion, sondern dadurch zu erklären, daß in der Zeiteinheit ebensoviel an Masse durch feste Reaktionsprodukte hinzukommt wie durch flüchtige Reaktionsprodukte wieder abgeführt wird. Abb. 22 zeigt,

daß auch nach Erreichen des stationären Wertes die Masse der Deckschicht weiter zunimmt, und zwar etwa linear mit der Reaktionszeit. Die Masse der Deckschicht, die bei p_{O_2} = 20 Torr überwiegend aus Cr_2O_3 besteht, erreicht hier Werte, wie sie bei der Oxidation von Chrom auch nicht annähernd beobachtet wurden. Z.B. fanden GULBRANSEN und ANDREW [37] bei T = 700° C und p_{O_2} = 76 Torr nach 6 Stunden eine Massenzunahme von $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ mg/cm^2. Hier beträgt die Deckschichtmasse nach 9 Stunden jedoch 19,4 mg/cm^2. Es ist klar, daß eine solche Menge innerhalb dieser Zeit nicht kompakt aufwachsen kann. Die Annahme einer porigen Struktur der Oxidschicht wird gestützt durch Messungen, die in Abb. 23 dargestellt sind. Eine unterschiedliche Korrosionsdauer und damit Dicke der Cr_2O_3-Schicht hat keinen merklichen Einfluß auf den Korrosionsverlauf nach Unterbindung der Sauerstoffzufuhr. Innerhalb von 30 Minuten nahm in beiden Fällen die Probenmasse um etwa 2 mg/cm^2 ab. Die Geschwindigkeitskonstante der Verflüchtigung von Chlor unter gleichen Bedingungen (Abb.16) ist viel zu klein, um diesen Massenverlust erklären zu können. In 30 Minuten könnten mit dieser Reaktion nur 0,1 mg/cm^2 Cr_2O_3 abgebaut werden, die Massenabnahme müßte zudem linear mit der Zeit erfolgen. Vielmehr werden ganz offensichtlich Poren in der Oxidschicht freigelegt und erweitert, so daß gasförmiges $CrCl_3$ und $CrCl_4$ entweichen können. Dabei wirkt sich eine unterschiedliche Dicke der Oxidschicht kaum aus. Offenbar wächst die freigelegte Oberfläche linear zur Reaktionszeit, so daß die Massenabnahme mit dem Quadrat der Reaktionszeit zunimmt. Es scheint vernünftig anzunehmen, daß eine porige

Struktur der Oxidschicht so lange vorgefunden wird, wie sie auf einer inneren $CrCl_3$-Schicht aufwächst, denn diese ist selbst porös. Das heißt, der Befund für p_{O_2} = 20 Torr läßt sich sicherlich auch auf kleinere Sauerstoffpartialdrucke verallgemeinern.

Bei Sauerstoffpartialdrucken oberhalb 20 Torr wird der Korrosionsverlauf durch Reaktion (6) bestimmt. (Vorausgesetzt ist dabei, daß keine Bruchbildung eintritt, wie sie bei 800° C beobachtet wurde.) Bei p_{O_2} = 50 und p_{O_2} = 100 Torr verlieren die Proben nach einer kleinen, anfänglichen Massenzunahme proportional zur Reaktionszeit an Masse (Verläufe d und e in Abb. 19). Die Geschwindigkeitskonstanten der Verflüchtigung von Cr_2O_3 unter gleichen Bedingungen betragen $2{,}44 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2{,}75 \cdot 10^{-4}$ mg/cm^{2}sec (Abb.14). Auf Chromproben übertragen, ergibt das nach Multiplikation mit dem Faktor 0,69 (dem Chromanteil im Cr_2O_3) die Werte $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ mg/cm^{2}sec. Experimentell wurde gefunden $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ mg/cm^{2}sec. Die gute Übereinstimmung zeigt an, daß das Deckschichtwachstum hier bereits sehr klein ist. Abb. 26 zeigt, daß die Deckschicht bei p_{O_2} = 100 Torr nach 1 Stunde Reaktionszeit nur noch aus Oxid besteht und etwa 6 µm dick ist. Die Haftung am Metall ist hier sehr viel besser als bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrucken. Es scheint mit Erhöhung des Sauerstoffpotentials allmählich eine Angleichung an Verhältnisse einzutreten, wie sie bei der Oxidation von Chrom in reinem Sauerstoff vorliegen.

Ein korrektes Maß für die im System $Cr\text{-}Cl_2\text{-}O_2$ eintretende

Inhibition ist das Verhältnis aus dem Chromverbrauch durch Chlorierung einerseits zum Chromverbrauch durch Korrosion in Chlor/Sauerstoff-Gemischen unter gleichen Bedingungen andererseits. Da jedoch in Chlor/Sauerstoff-Gemischen der Anteil der aus mehreren Phasen gebildeten Deckschicht am Chromverbrauch in unübersichtlicher Weise vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, ist es schwierig, für diesen Inhibitionskoeffizienten einen befriedigenden formelmäßigen Ausdruck zu finden. Wie aus Abb. 21 hervorgeht, kann zwar in der Regel der Anteil der Deckschicht am Chromverbrauch in Chlor/Sauerstoff-Gemischen nicht vernachlässigt werden, doch zeigt ein Vergleich mit Abb. 3, daß sich die Deckschichtmasse, absolut gesehen, in der gleichen Größenordnung bewegt wie bei der Chlorierungsreaktion (abgesehen von Sauerstoffpartialdrucken oberhalb 20 Torr). Die Inhibition im vorliegenden System beruht also in erster Linie auf einer verringerten Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte. Ohne Beachtung des Deckschichtwachstums kann daher das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke von $CrCl_3$ und $CrCl_4$ einerseits zum Gleichgewichtsdruck von CrO_2Cl_2 andererseits als ein grobes Maß für die Inhibition im System $Cr-Cl_2-O_2$ angesehen werden. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß der Sauerstoffpartialdruck so hoch ist, daß schon nach kurzer Zeit eine für $CrCl_3$ und $CrCl_4$ undurchlässig dicke Cr_2O_3-Schicht gebildet wird. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 20 Torr z.B. entsteht nur noch CrO_2Cl_2, wie eine Abschätzung zeigt. Aus der in Abb. 22 dargestellten Langzeitkorrosion ergibt sich nach 9 Stunden eine Deckschichtmasse von 19,4 mg/cm^2. Das entspricht

einem Chromanteil von 13,4 mg/cm^2. (Der kleine Chloridanteil der Deckschicht wird vernachlässigt.) Der gesamte Chromverbrauch beträgt 17,2 mg/cm^2. Es müssen also 3,8 mg/cm^2 Chrom verflüchtigt worden sein. In einer Sekunde werden $1{,}95 \cdot 10^{-4}$ mg/cm^2 Cr_2O_3 (Abb.14) oder $1{,}95 \cdot 0{,}69 \cdot 10^{-4}$ mg/cm^2 Chrom verflüchtigt. Das ergibt nach 9 Stunden $1{,}95 \cdot 0{,}69 \cdot 3{,}6 \cdot 9 \cdot 10^3 \cdot 10^{-4}$ = 4,3 mg/cm^2. Wenn der kleine Chloridanteil der Deckschicht berücksichtigt wird, ist die Übereinstimmung noch besser.

In Abschnitt 3.8.3. wurde für die Chlorierung von Chrom die Beziehung

$$k = (p_{CrCl_3} + p_{CrCl_4}) \frac{0{,}33 \cdot M_{Cr}}{RT} \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (7)$$

angegeben. Für die Bildung von CrO_2Cl_2 über Oxidschichten auf Chrom sollte analog zu den Verhältnissen bei Cr_2O_3-Tabletten die Diffusion des CrO_2Cl_2 durch die laminare Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Es gilt dann entsprechend:

$$k' = p_{CrO_2Cl_2} \frac{0{,}33 \cdot M_{Cr}}{RT} \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \sqrt{\frac{v_\infty}{x}} \qquad (8)$$

Unter der Annahme, daß die Diffusionskoeffizienten ungefähr gleich sind, gilt dann

$$\frac{p_{CrCl_3} + p_{CrCl_4}}{p_{CrO_2Cl_2}} \approx \frac{k}{k'} \qquad (9)$$

Bei Sauerstoffpartialdrucken, für die der Korrosionsverlauf durch Reaktion (6) bestimmt wird, kann das durch das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke beschriebene Maß der Inhibition durch den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten experimen-

tell bestätigt werden. Bei T = 700° C beträgt p_{CrCl_3} = 1,8 Torr (Tabelle 3) und p_{CrCl_4} = 21 Torr bei p_{Cl_2} = 20 Torr (Tabelle 5). Unter Verwendung einer von SANO und BELTON [28] angegebenen Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (6)

$$\log Kp = -4750/T + 0{,}86 \qquad (10)$$

ergibt sich bei p_{Cl_2} = 20 Torr und p_{O_2} = 50 Torr für den Gleichgewichtsdruck von Chromylchlorid der Wert $p_{CrO_2Cl_2}$ = 0,1 Torr. Das ergibt

$$\frac{p_{CrCl_3} + p_{CrCl_4}}{p_{CrO_2Cl_2}} = 2{,}3 \cdot 10^2$$

Das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten beträgt

$$\frac{k}{k'} = \frac{1{,}37 \cdot 10^{-2}}{1{,}2 \cdot 10^{-4}} = 1{,}1 \cdot 10^2$$

Legt man niedrigere Werte für die Gleichgewichtsdrucke von $CrCl_3$ und $CrCl_4$ zugrunde [18],[19], wird die Übereinstimmung noch besser.

6. Der Angriff von Chlor und Chlor-Sauerstoff-Gemischen auf voroxidierte Proben

Beim gleichzeitigen Angriff von Chlor und Sauerstoff auf Chrom wachsen poröse Cr_2O_3-Deckschichten auf, die keinen bleibenden Schutz gegen Chlor bieten, sobald die Sauerstoffzufuhr unterbrochen wird. Es war daher angezeigt zu untersuchen, ob definiert aufgebrachte Oxidschichten einen besseren Korrosionsschutz darstellen.

Bei der Oxidation von Chrom in Sauerstoff bilden sich bis zu einer Temperatur von etwa 1000° C kompakte Deckschichten. Der Mechanismus der Reaktion wurde von zahlreichen Autoren [4],[5],[37-40] untersucht. Es kann als gesichert angesehen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion in der Diffusion der Kationen besteht. Die von den Autoren gefundenen parabolischen Geschwindigkeitskonstanten weichen stark voneinander ab, da die Reinheit des verwendeten Chroms und die Vorbehandlung der Proben eine große Rolle spielen.

Die hier beschriebenen Korrosionsversuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde die Probe bei 700° C und 1 atm Sauerstoff drei Stunden lang oxidiert. Danach wurde die Sauerstoffzufuhr gedrosselt und der Reaktionsraum mit Argon gespült. Schließlich wurden Chlor und Sauerstoff im gewünschten Verhältnis eingelassen. Die Probe befand sich ständig auf Reaktionstemperatur. Bei 700° C können zwar nur dünne Oxidschichten erzeugt werden, doch wurde so vermieden, daß bei höheren Temperaturen gebildete Schichten während der

Abkühlung thermischen Spannungen ausgesetzt waren. Da die Empfindlichkeit der verwendeten Korrosionsapparatur nicht ausreicht, um die Oxidation kontinuierlich verfolgen zu können, wurde ein Oxidationsversuch in einer anderen Apparatur unter Benutzung einer Mikrowaage durchgeführt. Die Empfindlichkeit der Mikrowaage betrug $\pm$ 1 µg. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden ergab sich eine Massenzunahme von $7 \cdot 10^{-2}$ mg/cm^2. Das entspricht einer Schichtdicke von 4200 Å.

Abb. 27 zeigt den zeitlichen Verlauf der Korrosion voroxidierter Proben bei T = 700° C und v = 1,5 cm/sec. Kurve a gibt den Verlauf bei p_{Cl_2} = 20 Torr in Abwesenheit von Sauerstoff wieder. Die Massenabnahme folgt hier genau dem Quadrat der Reaktionszeit. Offenbar liegt hier ein ähnlicher Befund vor wie bei den in Abb. 23 dargestellten Messungen. Die Massenabnahme verläuft hier zwar etwas langsamer als dort, aber immer noch viel zu schnell, um allein durch den Abbau des Oxids von außen erklärt werden zu können. Die Metalloberfläche weist nach der Korrosion zahlreiche Löcher auf (Lochfraß). Offenbar sind auch hier noch Poren in der Oxidschicht vorhanden, über die das Chlor innerhalb kurzer Zeit die Metalloberfläche erreicht. So entsteht mit der Zeit immer mehr freie Oberfläche für die Abdampfung von $CrCl_3$ und $CrCl_4$. Wenn F' der freigelegte Anteil der Probenoberfläche F ist, und man annimmt, daß

$$F' = k \cdot t \qquad (1)$$

gilt, so folgt mit

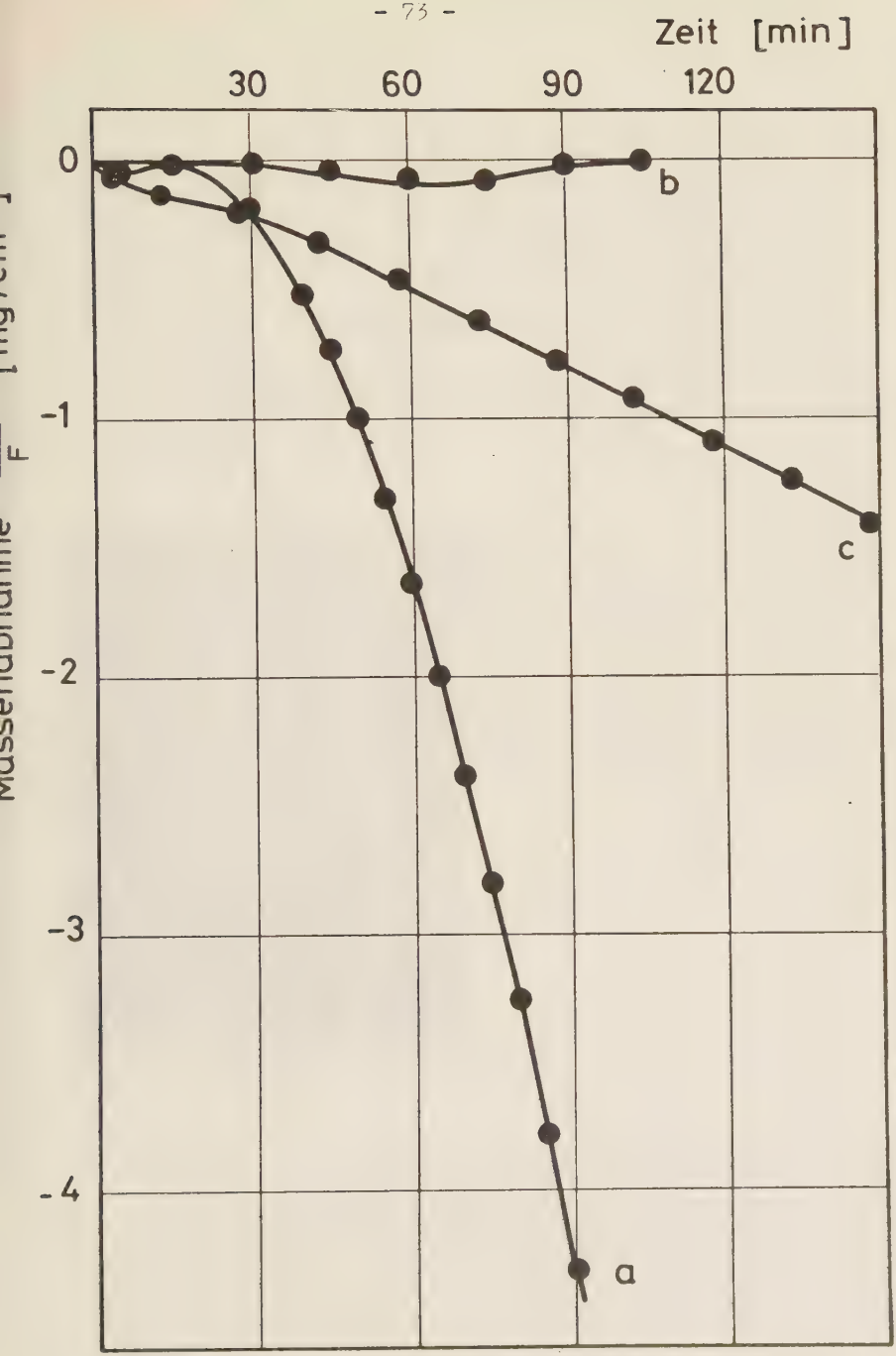


Abb. 27 Zeitlicher Verlauf der Korrosion voroxidierter Chromproben. T=700°C, p_{Cl_2}=20 Torr, v=1,5 cm/sec
a: kein O_2, b: p_{O_2}=5 Torr, c: p_{O_2}=100 Torr

$$\frac{-d(\Delta m/F)}{dt} = k'F' \qquad (2)$$

die experimentell gefundene Abhängigkeit

$$\frac{\Delta m}{F} = -k'' \cdot t^2 \qquad (3)$$

Auf der Metalloberfläche bilden sich punktuell Chloridschichten, die sich auch unter der Oxidschicht ausbreiten können. Abb. 28 zeigt eine solche Stelle im Profil.

Abb. 28

Profil einer voroxidierten Probe nach Korrosion in Chlor
$T = 700^{\circ}C$, $p_{Cl_2} = 20$ Torr
$v = 1{,}5$ cm/sec
Oxidationszeit: 3 Stunden
Korrosionszeit: $1^1/2$ "

Dunkelfeldaufnahme

Kurve c in Abb. 27 gibt den Verlauf bei $p_{O_2} = 100$ Torr wieder. Die lineare Massenabnahme ist nahezu genau so schnell wie bei den nicht voroxidierten Proben. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt hier $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ mg/cm^{2}sec. Dieses Ergebnis war

zu erwarten, denn bei den hohen Sauerstoffpartialdrucken spielt es keine Rolle, ob eine dünne Oxidschicht bereits vorhanden ist oder erst gebildet werden muß. Bestimmend für den Korrosionsverlauf ist die Bildung von Chromylchlorid an der Phasengrenze Deckschicht/Gas. Die Linearität des Verlaufs c tritt aber erst nach etwa 30 Minuten ein. In dieser ersten Reaktionsphase findet wohl eine Umstrukturierung der Oxidschicht statt.

Der Vorteil einer vorherigen Oxidbeschichtung scheint im Bereich mittlerer bis kleiner Sauerstoffpartialdrucke zu liegen. Eine deutliche anfängliche Massenzunahme, wie sie für p_{O_2} = 5 Torr ohne vorherige Oxidation zu erwarten ist, bleibt hier aus (Verlauf b in Abb. 27). In diesem Bereich müssen aber noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

Zusammenfassung

Die Chlorierung von Chrom ist im gesamten untersuchten Temperatur- und Chlorpartialdruckbereich durch eine der Reaktionszeit proportionale Massenabnahme der Proben charakterisiert. Die Kinetik wird beschrieben durch ein Zeitgesetz der Form $\frac{\Delta m}{F} = -k\ t$, in dem k die lineare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion darstellt. Der Massenverlust wird hervorgerufen durch die Bildung von dampfförmigem $CrCl_3$ und $CrCl_4$. Während der Reaktion bildet sich in der Regel eine Deckschicht, deren Dicke ebenfalls etwa linear mit der Reaktionszeit ansteigt, ohne dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Die Deckschicht besteht aus einer inneren, dünnen $CrCl_2$-Phase und einer äußeren, voluminösen $CrCl_3$-Phase. Der Anteil der Deckschicht am Chromverbrauch ist klein gegenüber der Menge verdampfter Reaktionsprodukte. Als geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion erwies sich die Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte durch die laminare Grenzschicht. Es wurde eine Gleichung abgeleitet, in der die Geschwindigkeitskonstante mit dem Gleichgewichtspartialdruck der gasförmigen Spezies und der Strömungsgeschwindigkeit verknüpft ist. Für eine gegebene Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit einer Deckschicht mit der Wurzel des eingestellten Chlorpartialdrucks. Oberhalb eines kritischen Chlorpartialdrucks kann keine Deckschicht mehr aufgebaut werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst dann mit dem Quadrat des Chlorpartialdrucks.

Um Vorhersagen über das Ausmaß der Inhibition der Chlorierungsreaktion durch Sauerstoff machen zu können, wurde das chemische Verhalten von Cr_2O_3 in Chlor und Chlor/Sauerstoff-Gemischen untersucht. Sowohl in Chlor als auch in Chlor/Sauerstoff-Gemischen verlieren Cr_2O_3-Tabletten an Masse. Der Massenverlust war ebenfalls stets proportional zur Reaktionszeit. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten liegen etwa zwei Zehnerpotenzen unter den entsprechenden Werten für die Chlorierung von Chrom. Auch hier ist die Diffusion gasförmiger Reaktionsprodukte durch die laminare Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend. In Chlor/Sauerstoff-Gemischen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit der 4.Wurzel des Sauerstoffpartialdruckes und linear mit dem Chlorpartialdruck. Das läßt auf eine ausschließliche Bildung von Chromylchlorid schließen, gemäß einer Reaktion $Cr_2O_3(s) + 2Cl_2(g) + 1/2\ O_2(g) = 2CrO_2Cl_2\ (g)$. Auf Grund der linearen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorpartialdruck in einer reinen Chloratmosphäre wurde eine Reaktion vorgeschlagen, bei der neben Sauerstoff sowohl $CrCl_3$ als auch CrO_2Cl_2 entsteht.

Beim gleichzeitigen Angriff von Chlor und Sauerstoff auf Chrom wird der Korrosionsverlauf durch das Wachstum der Cr_2O_3-Schicht bestimmt. Diese Schicht wächst porös und linear mit der Reaktionszeit auf inneren Chlorid-Schichten auf. Nach einer bestimmten Reaktionszeit, die vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, erreicht diese Schicht eine Dicke, bei der die Abdampfung von $CrCl_3$ und $CrCl_4$ vernachlässigbar klein

geworden und Massenverlust nur noch durch Bildung von Chromylchlorid möglich ist. Der Anteil der Deckschicht am Chromverbrauch kann hier nicht vernachlässigt werden. Er liegt aber in der gleichen Größenordnung wie bei der Chlorierung von Chrom. Deshalb ist unter Bedingungen, bei denen keine gasförmigen Chloride mehr auftreten können, das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke $p_{CrCl_3} + p_{CrCl_4}/p_{CrO_2Cl_2}$ ein Maß für die am System $Cr-Cl_2-O_2$ auftretende Inhibition. Dieser Quotient hat bei T = 700° C die Größenordnung 10^2 und wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, die durch die Transportgleichungen mit den entsprechenden Gleichgewichtsdrucken verknüpft sind, experimentell bestätigt.

Da Cr_2O_3 durch Chlor verflüchtigt werden kann, stellen auch definiert aufgebrachte kompakte Oxidschichten auf Chrom keinen dauerhaften Korrosionsschutz in Chloratmosphäre dar. Der Angriff des Chlors erfolgt bevorzugt über winzige Poren in der Oxidschicht. Innerhalb kurzer Zeit erreicht das Gas punktuell die Metalloberfläche, was zu Lochfraß und rasch zunehmendem Massenverlust durch Bildung gasförmiger Chloride führt. Einen gewissen Vorteil stellt die vorherige Oxidbeschichtung dar, wenn in Chlor/Sauerstoff-Gemischen bei kleinen Sauerstoffpartialdrucken operiert wird. Anfängliche starke Massenänderungen, wie sie ohne vorherige Oxidation auftreten, werden dann vermieden. Dieses System bedarf aber noch näherer Untersuchung.

Literaturverzeichnis

[1] K. HAUFFE, J. HINRICHS: Werkst. u. Korr. 21, 954 (1970).

[2] J. HALFDANARSON, K. HAUFFE: Werkst. u. Korr. 24, 8 (1973).

[3] C. WAGNER: Corr. Sci. 5, 751 (1965).

[4] W.C.HAGEL: Trans. ASM 56, 583 (1963).

[5] A.U. SEYBOLT, D.H. HAMAN: Trans. Met. Soc. AIME 230, 1294 (1964).

[6] O. KUBASCHEWSKI, E.L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 3.Auflage, London (1958).

[7] H.M. CHEN, J. CHIPMAN: Trans. ASM 38, 108 (1947).

[8] G.J. SARGENT: Trans. Am. Electrochem. Soc 37, 479 (1920).

[9] P. FIREMAN, E.G.PORTNER: J.Phys. Chem. 8, 500 (1903).

[10] H.A. DOERNER: Techn. Pap.Bur.Mines Nr. 577 (1937)

[11] F.-R. MEYER, G.RONGE: Z.Ang.Chem. 52, 637 (1939).

[12] L.L. HANDY, N.W. GREGORY: J.Am.Chem. Soc 74, 891 (1952).

[13] C. STARR: Phys.Rev 58, 984 (1940).

[14] H.v.WARTENBERG: Z.Anorg.Chem. 250, 122 (1942).

[15] W. BLITZ, E.BIRK: Z.Anorg.Chem. 134, 125 (1924).

[16] D.N.HUME, H.W.STONE: J.Am.Chem.Soc.63, 1200 (1941).

[17] O.WARBURG, G.KRIPPAHL: Z.Naturf. 17 b, 281 (1962).

[18] C.WAGNER, V.STEIN: Z.Phys.Chem. 192, 142 (1943).

[19] H.OPPERMANN: Z.Anorg.Chem. 359, 51 (1968).

[20] C.O.BENNETT, J.E.MYERS: Momentum, Heat and Mass Transfer, Mc Graw Hill Book Company (1962).

[21] J.HALFDANARSON: Diplomarbeit Göttingen (1972).

[22] R.T.GRIMLEY, R.P.BURNS, M.G.INGHRAM: J.Chem.Phys. 34, 664 (1969).

[23] D. CAPLAN, M.COHEN: J.Electrochem.Soc. 108, 438 (1961).

[24] C.S.TEDMON: J.Electrochem. Soc. 113, 766 (1966).

[25] Y.W.KIM, G.R.BELTON: Met.Trans. 5, 1811 (1974).

[26] H.C.GRAHAM, H.H.DAVIS: J.Am.Ceram.Soc. 54,89 (1971).

[27] C.A.STEARNS, F.J.KOHL, G.C.FRYBURG: J.Electrochem. Soc. 121, 945 (1974).

[28] N.SANO, G.R.BELTON: Met.Trans. 5, 2151 (1974).

[29] J.R.HUBER, U.WILD, H.H.GÜNTHARD: J.Phys.Chem. 72, 3925 (1968).

[30] H.L.KRAUSS, G.MUNSTER: Z.Naturf. 17B, 344 (1962).

[31] A.MICHEL, J.BÉNARD: C.r. 200, 1316 (1935).

[32] O.GLEMSER, U.HAUSCHILD,F.TRÜPEL: Naturw.40,317 (1953).

[33] H.MOISSAN: Ann.Chim.Phys. 21, 199 (1880).

[34] R.WEBER: Pogg.Ann. 112, 619 (1861).

[35] R.WASMUHT: Z.Ang.Chem. 43, 98 (1930).

[36] Y.SAEKI, R.MATSUZAKI, H.MOVITO: Kogyo Kagahu Zasski 47, 344 (1971).

[37] E.A.GULBRANSEN, K.F.ANDREW: J.Electrochem.Soc. 104, 344 (1957).

[38] C.A.PHALNIKAR, E.B.EVANS, W.M.BALDWIN,Jr.: J.Electrochem. Soc. 103, 429 (1956).

[39] W.C.HAGEL, A.U.SEYBOLT: J.Electrochem. Soc. 108, 1146 (1961).

[40] D. CAPLAN,A.HARVEY,M.COHEN: Corr.Sci. 3, 161 (1963).

Lebenslauf

Am 21.1.1944 wurde ich, Klaus Reinhold, zur großen Freude meiner Eltern, des Beamten Herbert Reinhold und seiner Ehefrau Gerda, geb. Philipp, in der kleinen thüringischen Kreisstadt Schleiz geboren. Dort besuchte ich die Grundschule vom Herbst 1950 bis zum Sommer 1955. Danach siedelte die Familie in die Bundesrepublik Deutschland über und fand Anfang 1956 in Hildesheim einen neuen Wohnsitz. Die Jahre in Hildesheim waren geprägt durch die Gymnasialausbildung, die ich Ostern 1965 mit dem Erwerb des Reifezeugnisses erfolgreich abschloß.

Nach einer zweijährigen Dienstzeit in der Bundeswehr als Pionier in München nahm ich zum Sommersemester 1967 in Göttingen das Studium der Chemie auf. Im Juli 1970 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab. Ihr folgte im Februar 1972 die Diplom-Hauptprüfung.

Seit Herbst 1970 bin ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen tätig. Unter Anleitung von Prof.Dr. K. Hauffe fertigte ich eine Diplomarbeit an über das Thema "Versuche zur Auflösung von Kupfer(I)-oxid-Einkristallen in verdünnter Schwefelsäure im Dunkeln und unter Belichtung". Nach der Diplom-Hauptprüfung beschäftigte ich mich, ebenfalls unter Anleitung von Prof.Dr. K. Hauffe, zunächst für ein Jahr mit Problemen des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektrolyt/Kupfer(I)-oxid-Einkristall, bevor ich schließlich das Thema der vorliegenden Arbeit aufgriff.